FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

142. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 142 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 5

Originalabhandlungen. Seite

Nielsch, W., und **G. Böltz**, Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff. I. Mitteilung. Ausführung in salpetersaurer Lösung. Mit 3 Textabbildungen 321

Nielsch, W., und **G. Böltz**, Eine neue photometrische Bestimmungsmethode des Kobalts mit Nitrilotriessigsäure. Mit 2 Textabbildungen 329

Neu, R., Eine neue organische Borverbindung als analytisches Reagens. Mit 1 Textabbildung 335

Blasius, E., und **U. Wachtel**, Die Trennung der Platinmetalle mit Hilfe stark basischer Anionenaustauscher. Mit 2 Textabbildungen 341

Denk, G., und **J. Alt**, Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Zink und Blei 357

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal.

Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff.

I. Mitteilung.

Ausführung in salpetersaurer Lösung.

Von

WALTER NIELSCH* und GERHARD BÖLTZ.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 23. März 1954.)

Einleitung.

C. MAHR[1] beschrieb vor längerer Zeit das Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff, das er für die Bestimmung in metallischem Blei empfahl. Entsprechend der damaligen Meßtechnik fand hierfür ein visuelles Colorimeter Verwendung. Das Verfahren von MAHR ist dann mit verschiedenen kleinen Abwandlungen von zahlreichen Autoren erneut beschrieben und dabei teilweise auf elektrische Photometer übertragen worden[2]. Eine Nachprüfung dieser abgewandelten Verfahren zeigte uns, daß die bisher vorgeschlagenen Arbeitsvorschriften teilweise ausgesprochene chemische Verfahrensfehler enthalten und die Meßbedingungen auch nicht immer den optimalen Bedingungen entsprechen. Aus diesem Grunde haben wir bei der Ausarbeitung von Verfahren zur schnellen Wismutbestimmung in der Betriebsschnellanalyse von Metallegierungen die Wismutbestimmung überprüft und durchgearbeitet.

Im Folgenden sollen verschiedene Bestimmungsmöglichkeiten beschrieben werden.

Durchlässigkeitskurven der Wismut-Thioharnstoffverbindung in Anwesenheit von Nitrat, Chlorid oder Bromid.

Bei der gelbgefärbten Lösung, die man erhält, wenn Wismut-Ionen mit Thioharnstoff zusammentreten, liegt eine Wismut-Thioharnstoffkomplexverbindung vor, in die auch jeweils die Säurereste eintreten, die in der Analysenlösung vorhanden sind. Dieser Eintritt der verschiedenen Säurenreste zieht aber Farbänderungen nach sich, die bei der chemischen Ausführung des Bestimmungsverfahrens beachtet werden müssen.

Zur Feststellung des Anioneneinflusses wurden verschiedene Mengen Wismut mit Salpetersäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in

* z. Z. bei Riedel de Haen, Hannover.

geeigneter Weise in Lösung gebracht. Hierbei waren die Bedingungen so gewählt, daß jeweils 6% freie Säure in der Lösung vorlagen. Vor der Messung wurden die Lösungen mit Thioharnstoff gesättigt. Die Lösungen waren auf Grund von Vorversuchen so angesetzt, daß sie alle etwa die gleiche Extinktion besaßen. Sie wurden auf ihre Lichtdurchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen im Spektralphotometer M4Q mit dem Quarzmonochromator untersucht. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß die Durchlaßkurven des Wismut-Thioharnstoffkomplexes bei Anwesenheit der verschiedenen Säuren sehr ähnlich, aber doch deutlich unterschieden sind. Das Durchlässigkeitsminimum in salpetersaurer Lösung liegt bei 470 mμ, in salz- oder bromwasserstoffsaurer Lösung aber bei 440 mμ. Man wird daher in salpetersaurer Lösung eine filterphotometrische Messung zweckmäßig bei 470 mμ, in salz- oder bromwasserstoffsaurer Lösung bei 440 mμ durchführen.

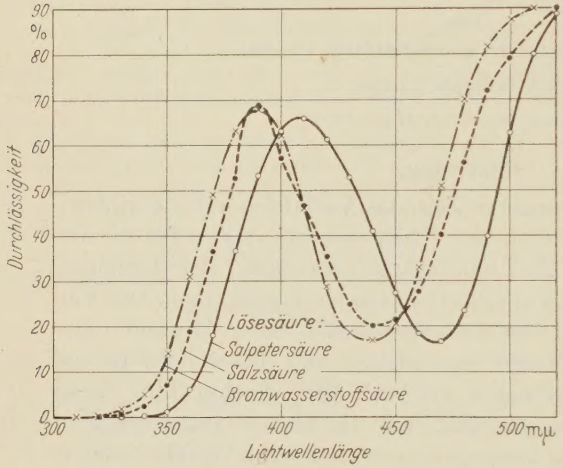


Abb. 1. Durchlässigkeitskurven von Wismutthioharnstoff in verschiedenen Lösesäuren.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen beschränkten wir uns zunächst auf rein salpetersaure Lösungen. Die Ergebnisse der Versuche in chlorid- und bromidhaltigen Lösungen werden in Kürze in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Thioharnstoffkonzentration.

Wismutlösung. 100,0 mg Wismut wurden in so viel Salpetersäure gelöst, daß die Konzentration an freier Salpetersäure nach dem Auffüllen auf 1000 ml 4,8% betrug. Diese Lösung enthält 100 μg Wismut je ml Lösung.

Versuchsausführung. 10,00 ml der Wismutlösung wurden jeweils mit einer geeichten Bürette in einen 100 ml-Kolben gegeben und mit Thioharnstofflösungen verschiedener Konzentration, die stets 4,8% salpetersauer waren, zur Marke aufgefüllt. Anschließend wurden diese Lösungen im Gerät Elko II mit der Glühlampe in Verbindung mit Filter S 47 E und in einer getrennten Meßreihe im Elko II mit dem (UV)-Kondensor II, Filter S 38 E in Verbindung mit dem Quecksilberbrenner in den 10 mm-Küvetten gemessen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 und in Abb. 2 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Thioharnstoffkonzentration. (Wismutkonzentration 10 µg/ml in 4,8%iger salpetersaurer Lösung.)*
Meßbedingung: Elko II, Filter S 47 mit Glühlampe, bzw. Elko II, Filter S 38 E mit Quecksilberbrenner in Verbindung mit (UV)-Kondensor II, jeweils in 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung.

%-Gehalt der Lösung an Thioharnstoff	Durchlässigkeit in %, Filter S 47 E	Extinktionsmodul, Filter S 47 E	Durchlässigkeit in %, Filter S 38 E	Extinktionsmodul, Filter S 38 E
0,2	97,90	0,0092	77,49	0,1106
1,0	72,11	0,1420	46,05	0,3368
2,0	59,13	0,2282	41,18	0,3853
4,0	50,61	0,2957	37,28	0,4285
6,0	47,52	0,3231	34,95	0,4565
8,0	45,84	0,3388	33,20	0,4789
9,0	45,12	0,3456	32,11	0,4934
10,0	44,52	0,3514	31,58	0,5009
11,0	44,36	0,3530	31,18	0,5061
12,0	43,88	0,3577	30,88	0,5103
13,0	43,85	0,3570	30,86	0,5106
13,5	43,86	0,3579	30,88	0,5103

Man erkennt, daß die Konzentration an Thioharnstoff mindestens 12% betragen muß, wenn man in einem Gebiet arbeiten will, in dem kleine Variationen der Thioharnstoffmenge keinen Einfluß mehr ausüben.

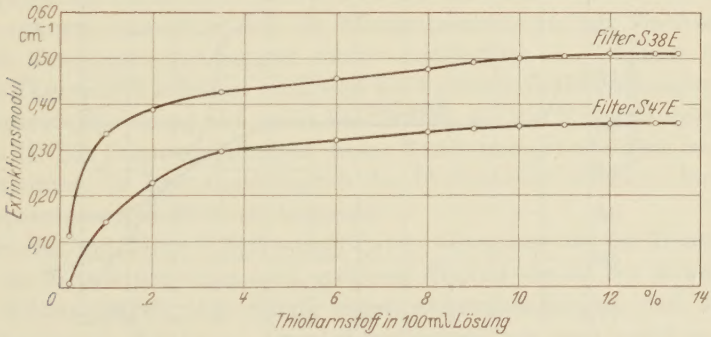


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutthioharnstoffnitratkomplexes von der Thioharnstoffkonzentration bei konstantem Säuregehalt.

Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in 12%iger Thioharnstofflösung von der Salpetersäurekonzentration.

Es kamen in einem 100 ml-Meßkolben jeweils 10 ml der Wismutlösung zur Anwendung, die mit 12%igen Thioharnstofflösungen und wechselnden Mengen Salpetersäure versetzt waren. Der Gehalt der Säure war titrimetrisch bestimmt worden.

Wie man aus Tab. 2 und Abb. 3 (S. 324) ersieht, ist die Extinktion des Wismut-Thioharnstoffkomplexes in 12%iger Thioharnstofflösung im Bereich von 2,2—10% Salpetersäure konstant.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in 12%iger Thioharnstofflösung von der Salpetersäurekonzentration. (Wismutkonzentration 10 µg/ml und 12%ig an Thioharnstoff.)*
Meßbedingung wie in Tab. 1.

%-Gehalt der Lösung an Salpetersäure	Durchlässigkeit in %, Filter S 47 E	Extinktionsmodul, Filter S 47 E	Durchlässigkeit in %, Filter S 38 E	Extinktionsmodul, Filter S 38 E
1,2	39,81	0,4000	28,46	0,5458
1,6	41,89	0,3779	29,53	0,5397
2,2	43,79	0,3586	30,74	0,5123
5,0	43,85	0,3580	30,88	0,5103
7,1	43,88	0,3577	30,85	0,5107
10,0	43,90	0,3575	30,85	0,5107
11,0	43,92	0,3573	32,22	0,4919
14,1	44,00	0,3566	34,18	0,4662
16,1	45,93	0,3378	37,56	0,4253
16,7	47,88	0,3299	44,43	0,3523
19,0	50,70	0,2950	51,08	0,2918
21,4	53,71	0,2799	60,25	0,2200

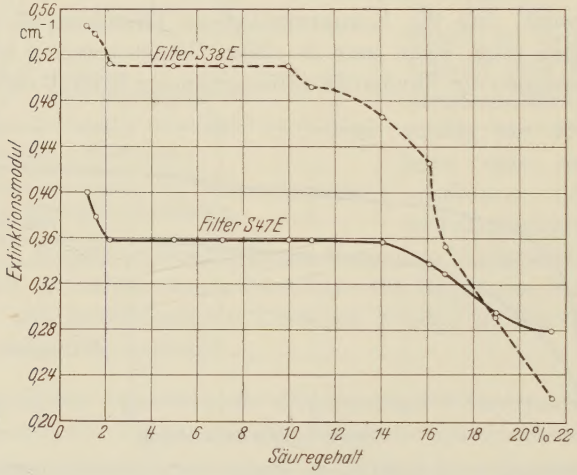


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutthioharnstoffkomplexes vom Säuregehalt: (Lösesäure: Salpetersäure).

Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Temperatur.

Der Einfluß der Temperatur wurde wie folgt untersucht: 10,00 ml der Wismutlösung wurden mit Thioharnstoff versetzt, so daß die Lösung hieran 12%ig war und zugleich einen Salpetersäuregehalt von 4,8% aufwies. Dann wurde dieselbe Lösung gegen eine entsprechende Blindlösung bei verschiedenen Temperaturen im Gerät Elko II gemessen.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Temperatur.*
Meßbedingung: Elko II, in 1,000 cm-Küvetten gegen entsprechend hergestellte Blindlösung.

Meßtemp. °C	ΔT °C	Filter S 47 E mit Glühlampe: Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	ΔE	ΔE/ΔT	Filter S 38 E mit Quecksilberbrenner und (UV)-Kondensor II: Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	ΔE	ΔE/ΔT
10		41,88	0,3780			33,78	0,4713		
	6			— 0,0107	— 0,0017			+ 0,0108	+ 0,0018
16		42,92	0,3673			32,20	0,4921		
	2			— 0,0010	— 0,0005			+ 0,0079	+ 0,0039
18		43,02	0,3663			31,62	0,5000		
	2			— 0,0088	— 0,0044			+ 0,0107	+ 0,0053
20		43,90	0,3575			30,85	0,5107		
	2			— 0,0005	— 0,0002			+ 0,0036	+ 0,0018
22		43,95	0,3570			30,60	0,5143		
	4			— 0,0033	— 0,0008			+ 0,0076	+ 0,0019
26		44,29	0,3537			30,00	0,5229		
	5			— 0,0110	— 0,0022			+ 0,0006	+ 0,0001
31		45,53	0,3417			29,95	0,5235		

Die in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse können keinen großen Anspruch auf Genauigkeit erheben, da ohne Thermostat gearbeitet wurde. Man erkennt immerhin, daß die Wismutbestimmung mit Thioharnstoff gegen Temperaturänderungen relativ empfindlich ist. Da man normal ohne Thermostat arbeiten wird, sind die Extinktionsabweichungen durch Temperaturänderung auf jeden Fall größer, als die Meßgenauigkeit des Elko II. Die Leistungsfähigkeit dieses Bestimmungsverfahrens ist daher nicht durch die Leistungsfähigkeit des Photometers, sondern durch die Temperaturempfindlichkeit begrenzt.

Bei den mit Filter S38E ausgeführten Versuchen übt die Temperatur auf die Extinktion einen noch größeren Einfluß aus als bei Anwendung des Filters S47E. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß bei der Meßbedingung S38E und Quecksilberbrenner, wie man leicht an Hand der Durchlässigkeitskurven feststellen kann, an einer Absorptionskante gemessen wird und hierbei der Temperatureinfluß bedeutende Ausmaße annehmen kann.

Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Zeit.

Um etwaige Extinktionsänderungen des Komplexes mit der Zeit festzustellen, wurden die Lösungen nach Reagenszugabe und Auffüllen zur Marke zu ganz verschiedenen Zeiten gemessen. Diese Ergebnisse sind in der Tab. 4 (S. 326) wiedergegeben.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Zeit.*
Meßbedingung wie in Tab. 1.

Zeit in Minuten	Durchlässigkeit Filter S 47	Extinktionsmodul Filter S 47	Durchlässigkeit Filter S 38	Extinktionsmodul Filter S 38
0	43,85	0,3580	30,84	0,5109
1	43,87	0,3578	30,89	0,5102
2	43,88	0,3577	30,90	0,5100
5	43,89	0,3576	30,90	0,5100
10	43,89	0,3576	30,90	0,5100
30	43,99	0,3566	30,95	0,5093
120	44,05	0,3561	31,09	0,5074
24 Std später	42,95	0,3670	35,22	0,4532

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß die Extinktion in den ersten 10 min sehr schön übereinstimmende Extinktionswerte liefert. Doch sind auch die Zeiten nach 30—120 min Wartezeit photometrisch durchaus auswertbar, da der Temperatureinfluß auf jeden Fall sich stärker auswirkt als die Zeit.

Störung der Reaktion durch Chlorid.

Bereits Mahr machte darauf aufmerksam, daß bei der Wismutbestimmung Chlorid durch abfallende Extinktion sich störend bemerkbar macht. Wir haben zu einer Lösung, deren Wismutkonzentration 10,0 μg im ml betrug, verschiedene Fremd-Ionen in Form ihrer Salze zugesetzt. Hierbei ermittelten wir, daß Sulfat und Phosphat die Reaktion nicht beeinträchtigen, während Chlorid und Bromid recht unangenehm stören (Tab. 5).

Tabelle 5. *Absinken der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung bei Anwesenheit von Chlorid.*
Meßbedingung wie in Tab. 1 mit Filter S 47 E und Glühlampe.

Zugabe Natriumchlorid in g	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Zugabe Natriumchlorid in g	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
0	43,88	0,3577	1,0	61,98	0,2078
0,5	56,92	0,2447	2,0	68,72	0,1629

Überprüfung des Lambertschen Gesetzes.

Zur Überprüfung des Lambertschen Gesetzes wurde eine passende Lösung, die nach den üblichen Bedingungen angesetzt war, in verschiedenen Schichtdicken gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 6 ersichtlich.

Da das Lambertsche Gesetz auf jeden Fall gelten muß, kann man aus den vorstehenden Ergebnissen schließen, daß für die Wismutbestimmung das benutzte Filter S 47 E schon einen relativ breiten Durchlaßbereich

hat. Dies wird sofort klar, wenn man sich die Durchlaßkurven in der Abb. 1 (S. 322) betrachtet, da sich hierin kein flaches Durchlässigkeitsminimum befindet. Es ist daher erforderlich, wenn man auf höchste Genauigkeit Wert legt, für die verschiedenen Schichtdicken gesonderte Eichkurven anzulegen.

Tabelle 6. *Überprüfung des* Lambertschen *Gesetzes.*
Meßbedingung: Elko II, Filter S47E und Glühlampe, in Küvetten verschiedener Schichtdicke gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung.

Schichtdicke der Küvette in cm	Durchlässigkeit in %	Extinktion	Extinktionsmodul
5,000	13,15	0,8811	0,1762
3,000	28,75	0,5414	0,1804
2,000	42,43	0,3723	0,1861
1,000	65,32	0,1849	0,1849

Aufstellung einer Eichkurve und Erfüllung des Beerschen *Gesetzes.*

Von der Wismutstammlösung wurden steigende Mengen in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit salpetersaurer Thioharnstofflösung versetzt. Die Konzentration an Thioharnstoff betrug hierbei 12% und Salpetersäure war in einer Menge von 4,8% anwesend. Die so erhaltenen Lösungen kamen im Elko II zur Messung (Tab. 7).

Tabelle 7. *Aufstellung einer Eichkurve und Erfüllung des* Beerschen *Gesetzes.*
Meßbedingung: Elko II, Filter S47E und Glühlampe, in 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechende Blindlösung.

Wismutkonzentration in μg Wismut je ml Lösung	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je μg Wismut im ml Lösung
5,0	66,82	0,1751	0,0350
10,0	43,90	0,3575	0,0357
15,0	29,23	0,5342	0,0356
20,0	19,35	0,7133	0,0357
25,0	12,72	0,8955	0,0358

Wie man aus den vorstehenden Werten sieht, ist das Beersche Gesetz erfüllt. Die Schwankungen des Extinktionsmoduls je μg Wismut/ml Lösung sind relativ gering, so daß es möglich ist, bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit mit einem Durchschnittsfaktor zu arbeiten. Will man die Möglichkeiten voll ausnutzen, so ist es erforderlich, eine Eichkurve zu benutzen.

Zusammenfassung.

An Hand spektralphotometrischer Messungen wird gezeigt, daß die bekannte photometrische Wismutbestimmung mittels Thioharnstoff in der Ausbildung der Durchlässigkeitskurve Unterschiede bei Benutzung verschiedener Säuren aufweist. Hierauf muß daher in einer chemischen

Arbeitsvorschrift Rücksicht genommen werden. Da man bei der praktischen photometrischen Auswertung im allgemeinen ein Filterphotometer benutzen wird (Elko II), mißt man zweckmäßig die salpetersauren Lösungen mit dem Filter S47E in Verbindung mit der Glühlampe. Soweit die Bestimmung in salzsaurer oder bromwasserstoffhaltiger Lösung erfolgt, mißt man zweckmäßiger im Gebiet von 440 mμ mit Filter S45E. Es wird die Wismutbestimmung in salpetersaurer Lösung näher beschrieben, wobei gezeigt wird, daß die Konzentration an Thioharnstoff mindestens 12% betragen muß, wenn man in einem Gebiet arbeiten will, in dem kleine Variationen der Thioharnstoffmenge keinen Einfluß auf die Extinktion mehr ausüben. Damit die in der Analysenlösung vorhandene Salpetersäure auf die Extinktion keinen Einfluß ausübt, muß die Salpetersäurekonzentration zwischen 2,2—10,0% liegen. Es wird weiterhin gezeigt, daß die Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salpetersaurer Lösung von der Temperatur abhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit ist hierbei schon so groß, daß die Meßgenauigkeit des Gerätes Elko II nicht mehr ausgenutzt werden kann. Ein Zeiteinfluß auf die Ausbildung der Extinktion ist deutlich vorhanden, doch so gering, daß man bei der Betriebsanalyse die Zeiten nach Reagenszugabe und Auffüllen zwischen 1 min und 120 min ohne merkbaren Fehler ändern kann. Die Reaktion in salpetersaurer Lösung wird von Chlorid und Bromid gestört. Dagegen dürfen Sulfat und Phosphat anwesend sein. Messungen zur Überprüfung des Lambertschen und Beerschen Gesetzes haben gezeigt, daß man für die verschiedenen Schichtdicken zweckmäßig getrennte Eichkurven verwendet. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind so geringfügig, daß man bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit mit einem mittleren Faktor arbeiten kann. Bei höheren Ansprüchen ist es erforderlich mit Eichkurven zu arbeiten.

Die Verfasser danken der Fürstl. Hohenzoll. Hüttenverwaltung für die Genehmigung, die vorstehende Arbeit veröffentlichen zu dürfen.

Literatur.

[1] Mahr, C.: diese Z. **94**, 161 (1933); **97**, 96 (1934). — [2] Analyse der Metalle (Betriebsanalysen), Springer-Verlag 1953. Book of A. S. T. M.-Methods for Chemical Analysis of Metals, 1950; Davis, W. C.: J. chem. Educat. **17**, 231 (1940); Dubský, J. V., and A. Okáč: diese Z. **100**, 408 (1935); Chem. Listy **31**, 364 (1937); vgl. auch diese Z. **117**, 269 (1937); Dubský, J. V., A. Okáč and J. Trtílek: Mikrochemie **17**, 332 (1935); vgl. diese Z. **107**, 278 (1936); Dubský, J. V., and J. Trtílek: Chem. Obzor **9**, 142 (1934); vgl. diese Z. **98**, 184 (1934); Fritz, H.: Mikrochemie **24**, 22, 171 (1938); Grossheim-Krysko, K. W.: diese Z. **121**, 399 (1941); Grothe, H., u. M. Neckermann: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **2**, 360 (1949); vgl. diese Z. **132**, 123 (1951); Hall, C. J., Analyst (London), **77**, 318, (1952); vgl. diese Z. **139**, 240, (1953). Jílek, A.: Chem. Listy **14**, 165 (1920); vgl. auch diese Z. **96**, 267 (1934); Leutwein, F.: Beih. Z. Ver. dtsch. Chem. **48**, 110 (1944); Miller, C. C.: J. chem. Soc. (London) **1941**, 72, 786; Pohl, H.: Angew. Chem. **64**, 608 (1952); vgl. diese Z. **140**, 66 (1953);

Price, J. W., u. W. C. Coppius, Metallurgia (Manchester), **46**, 52 (1952); **48**, 149 (1953), vgl. diese Z. **139**, 239 (1953); Robinson, R. G., Analyst (London) **64**, 432, (1939); Sensi, G., and S. Seghezzo: Ann. Chim. applicata **19**, 392 (1929); vgl. diese Z. **94**, 162 (1933); Sproul, R. C., u. A. O. Gettler, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 462 (1941); Tompsett, S. L.: Analyst (London) **63**, 250 (1938); West, Ph. W., and J. V. Tokos: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 761 (1944).

Dr. Walter Nielsch, Seelze/Hannover, Hannoversche Straße 33.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal.

Eine neue photometrische Bestimmungsmethode des Kobalts mit Nitrilotriessigsäure.

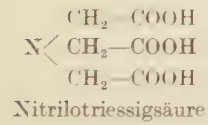
Von

Walter Nielsch* und Gerhard Böltz.

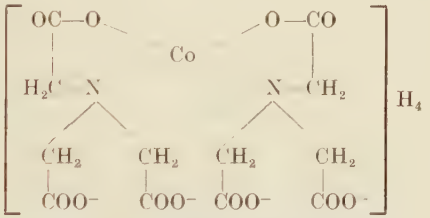
Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. März 1954.)

Kobalt(II)-salze bilden mit Nitrilotriessigsäure (Komplexon I) tiefrot gefärbte Komplexe nachstehender Zusammensetzung. Auf diesem Wege kann Kobalt photometrisch bestimmt werden.



Nitrilotriessigsäure



Kobalt(II)-salz der Nitrilotriessigsäure

Versuche und Versuchsergebnisse.

Reagenzien. Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren Präparate p. a. von Merck, Darmstadt bzw. der Chemischen Fabrik Siegfried, Zofingen (Schweiz) und Riedel de Haën, Seelze/Hann.

Apparatur. Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurve der Kobalt-Komplexverbindung der Nitrilotriessigsäure wurde mit einem Spektralphotometer mit Glasoptik und Monochromator, Type M4 der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, ausgeführt. Die Untersuchung der Versuchseinflüsse und die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe filterphotometrischer Messungen im Gerät Elko II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Das Gerät Elko II wurde mit der Glühlampe und Filter S53E benutzt. Im übrigen wurde genau so verfahren, wie später bei der Bestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure berichtet werden wird.

* z. Z. bei Riedel de Haen, Hannover.

Durchlässigkeitskurve des Komplexes der Nitrilotriessigsäure mit Kobalt bei p_H *5,1.*

Versuchsausführung. Eine Kobaltsalzlösung wurde mit Nitrilotriessigsäure versetzt und mit Hilfe eines Acetatpuffers auf den p_H-Wert 5,1 gebracht. Die Konzentration war so gewählt worden, daß von dieser Lösung im Gerät Elko II in der 1,000 cm-Küvette unter Benutzung der Glühlampe und des Filters S53E eine Extinktion von etwa 0,6 erhalten wurde. Von dieser Lösung wurde anschließend in den 1,000 cm-Küvetten im Spektralphotometer M4 die Lichtdurchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 1 graphisch wiedergegeben.

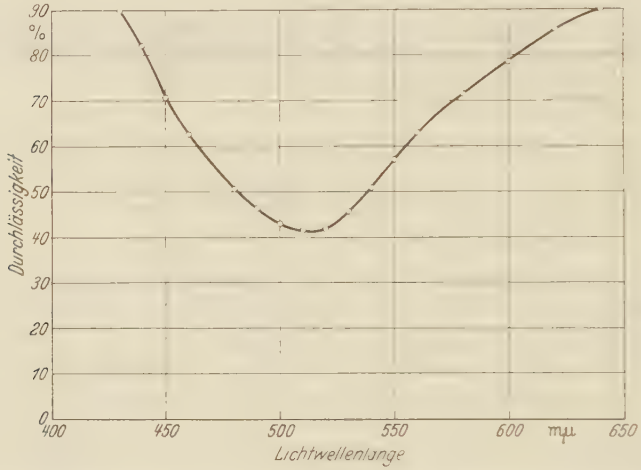


Abb. 1. Durchlässigkeitskurve des Komplexes der Nitrilotriessigsäure mit Kobalt bei p_H 5,1.

Wie man aus Abb. 1 ersieht, liegt das Absorptionsmaximum der Komplexverbindung bei 510 mμ. Das Filter S53E kommt somit dem Extinktionsmaximum der Durchlässigkeitskurve am nächsten, so daß dieses für die weiteren Messungen benutzt wurde.

Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes vom p_H*-Wert.*

Um die Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert zu ermitteln, wurde Nitrilotriessigsäure mit Kobalt(II)-nitrat umgesetzt und mit Hilfe von Salpetersäure oder Natronlauge jeweils auf einen bestimmten p_H-Wert eingestellt. Im einzelnen wurde wie folgt verfahren.

Versuchsausführung. 100.0 mg Kobalt, die als Kobalt(II)-nitrat vorlagen, wurden im 50 ml-Kolben mit 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung und 10 ml 0,1 m Komplexon I-Lösung versetzt, worauf man mit Salpetersäure oder Natronlauge jeweils auf den in Tab. 1 angegebenen p_H-Wert einstellte. Nach Auffüllen zur Marke wurde in der 2,000 cm-Küvette im Elko II gegen eine Blindlösung gemessen, die alle Zusätze außer Kobalt enthielt. Die p_H-Werte wurden mit Hilfe einer Glaselektrode gemessen (Abb. 2).

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes vom* p_H*-Wert.*

Meßbedingung: Gerät Elko II mit Glühlampe, Filter S53E, in 2,000 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung.

p_H-Wert	Durchlässigkeit in % abgelesen, 2,000 cm-Küvette	Extinktion berechnet für 2,000 cm-Küvette	Extinktionsmodul	p_H-Wert	Durchlässigkeit in % bei 2,000 cm-Küvette	Extinktion berechnet bei 2,000 cm-Küvette	Extinktionsmodul
1,35	43,72	0,3593	0,1796	5,69	21,70	0,6615	0,3307
2,00	36,31	0,4340	0,2170	5,80	22,00	0,6576	0,3288
2,50	31,19	0,5060	0,2530	6,18	23,09	0,6366	0,3183
3,15	26,35	0,5792	0,2896	6,49	27,61	0,5589	0,2794
3,70	23,79	0,6236	0,3118	7,02	31,04	0,5081	0,2540
4,25	22,75	0,6430	0,3215	8,05	37,76	0,4230	0,2115
4,88	21,79	0,6617	0,3308	8,60	40,00	0,3979	0,1989
5,08	21,80	0,6615	0,3307	8,88	40,12	0,3966	0,1983
5,21	21,79	0,6617	0,3308	9,90	34,92	0,4569	0,2284
5,35	21,80	0,6615	0,3307	10,40	30,55	0,5150	0,2575
5,52	21,82	0,6611	0,3305	11,05	30,02	0,5226	0,2613

Aus der Abb. 2, in der die Abhängigkeit der Extinktion des Kobaltkomplexonates vom p_H-Wert dargestellt ist, darf man schließen, daß hier wie bei Kupfer[1] ein p_H-Bereich vorhanden ist in dem ein Hydroxokomplex existiert. Einige ergänzende qualitative Versuche ergaben

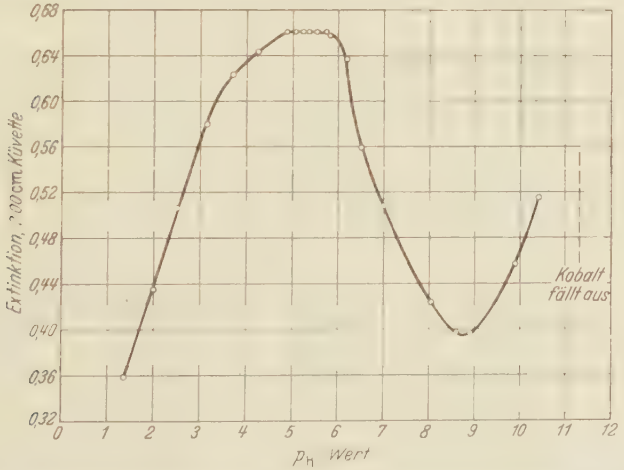


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes vom p_H-Wert.

weiterhin, daß die Extinktion von Salzen wie z. B. Acetaten oder Tartraten abhängig ist. Es scheint demnach nicht ein einfacher Komplex vorzuliegen, da von diesen Salzen sonst keine Abhängigkeit bestehen könnte. Ähnliche Beobachtungen sind schon bei Kobalt(II)-Verbindungen

der Äthylendiamintetraessigsäure von Schwarzenbach[2] gemacht worden. Offensichtlich besitzt das Kobalt(II)-Zentralatom in der Komplexverbindung der Nitrilotriessigsäure noch eine Koordinationslücke, sodaß die Möglichkeit zur Aufnahme von Fremdliganden vorhanden ist. Da diese Aufnahme von Fremdenliganden eine Extinktionserhöhung hervorruft, wird von dieser Eigenschaft in dieser Arbeit bei der photometrischen Abstimmung des Kobalts Gebrauch gemacht. Im p_H-Bereich 6—9 dürfte wieder eine Salzbildung mit dem Alkali eintreten, wodurch die Extinktion sinkt. Vom p_H-Wert 9 ab verstärkt das Alkali noch einmal die Extinktion und bei p_H 11,30 ist der Komplex nicht mehr beständig, so daß das Kobalt als Hydroxyd ausfällt.

Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes bei konstantem p_H-Wert von der anwesenden Menge Acetat oder Tartrat.

Wie einige qualitativen Versuche schon gezeigt hatten, ist die Extinktion von anwesenden Fremdsalzen abhängig. Wir hielten es daher für zweckmäßig, wenigstens den Einfluß von Acetaten und Tartraten auf die Ausbildung der Extinktion zu untersuchen.

Versuchsausführung. Man versetzte 100,0 mg Kobalt, die als Kobalt(II)-nitrat vorlagen, im 50 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,1 m Komplexon I-Lösung, fügte jeweils wechselnde, in der Tab. 2 angegebene Mengen von Natriumacetat oder Natriumtartrat hinzu und stellte mit Hilfe von Salpetersäure oder Natronlauge auf

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes bei konstantem p_H-Wert von der anwesenden Menge Acetat bzw. Tartrat.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1.

g Acetat bzw. Tartrat in 50 ml-Kolben gegeben	Durchlässigkeit in % abgelesen, 2,000 cm-Küvette	Extinktion berechnet für 2,000 cm-Küvette	Extinktionsmodul	p_H-Wert
Acetat				
0	69,42	0,1585	0,0792	5,02
0,5	23,69	0,6254	0,3127	5,10
1	22,98	0,6386	0,3193	5,00
2	21,80	0,6615	0,3307	5,20
4	20,23	0,6919	0,3459	5,25
Tartrat				
1	16,75	0,7760	0,3880	5,00
2	15,42	0,8119	0,4059	5,21
3	14,00	0,8539	0,4269	5,39
4	10,03	0,9961	0,4980	5,55

einen p_H-Wert zwischen 4,9 und 5,0 ein. Dann wurde zur Marke aufgefüllt und die Extinktion in den 2,000 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung gemessen. Der p_H-Wert wurde zum Schluß nochmal kontrolliert.

Wie man aus Tab. 2 ersehen kann, wird durch einen Zusatz von Acetat bzw. Tartrat die Extinktion wesentlich verstärkt. Tartrat zeigt eine stärkere Wirkung als Acetat. Soweit man von dieser Tatsache bei der praktischen Analyse Gebrauch machen will, ist es erforderlich, diese Zusätze sehr genau zu dosieren, um keine systematischen Fehler bei der Bestimmung zu begehen.

Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes von der Menge an Nitrilotriessigsäure.

Versuchsausführung. Wieder wurden 100,0 mg Kobalt als Nitrat in einem 50 ml-Kolben mit 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzt und steigende Mengen von 0,1 m Komplexon I-Lösung, die in der Tab. 3 angegeben sind, zugesetzt. Die Meßbedingung entsprach den vorhergehenden Versuchen.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Kobalt-Nitrilotriessigsäurekomplexes bei konstantem* p_H*-Wert und konstanter Acetatmenge von der Menge an Nitrilotriessigsäure.*

ml 0,1 m Komplexon-Lösung zugefügt	Durchlässigkeit in % abgelesen, 2,000 cm-Küvette	Extinktion berechnet für 2,000 cm-Küvette	Extinktionsmodul	p_H-Wert
1	60,61	0,2175	0,1087	5,21
2	53,35	0,2729	0,1364	5,40
3	46,80	0,3297	0,1648	5,35
4	41,00	0,3872	0,1936	5,38
5	36,05	0,4431	0,2215	5,42
6	31,48	0,5020	0,2510	5,38
8	23,64	0,6264	0,3132	5,45
10	21,82	0,6611	0,3305	5,45
15	21,79	0,6617	0,3308	5,42
20	21,80	0,6615	0,3307	5,37

Aus den Versuchen der Tab. 3 ersieht man, daß ein Überschuß von Komplexon keine Extinktionsänderung zur Folge hat.

Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beer*schen Gesetzes bei der Bestimmung des Kobalts mit Nitrilotriessigsäure.*

Verschiedene Mengen Kobalt, die in der Tab. 4 (S. 334) angegeben sind, wurden bei bestimmtem p_H-Wert mit 20 ml 20%iger Acetatlösung versetzt. Dann wurden in den Versuchen Nr. 1—3 jeweils 10 ml 0,1 m Komplexonlösung, in den mit größeren Kobaltmengen ausgeführten Versuchen Nr. 4—6 je 30 ml 0,1 m Komplexonlösung hinzugefügt. Die Lösungen wurden schließlich mit Salpetersäure auf p_H-Werte zwischen 5,00—5,10 gebracht.

Tabelle 4.

Meßbedingung: Gerät Elko II mit Glühlampe, Filter S53E, gegen eine Blindlösung gemessen, in Nr. 1—3 in 5,000 cm-Küvetten, in Nr. 4—6 in 1,000 cm-Küvetten.

Nr.	mg Kobalt	Durchlässigkeit in % für 5,000 cm-Küvette (Nr. 1—3), bzw. 1,000 cm-Küvette (Nr. 4—6)	Extinktion berechnet für 5,000 bzw. 1,000 cm-Küvette	Extinktionskoeffizent
1	25,0	63,04	0,2003	0,160
2	50,0	39,78	0,4004	0,160
3	100,0	15,82	0,8008	0,160
4	125,0	63,05	0,2003	0,160
5	250,0	39,80	0,4002	0,160
6	375,0	25,11	0,6001	0,160

Aus den Werten der Tab. 4 ist zu entnehmen, daß das Lambert-Beersche Gesetz in dem Konzentrationsbereich von 0,25 mg Kobalt/ml bis 3,75 mg Kobalt/ml erfüllt ist.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Komplex, den Kobalt(II)-salze mit der Nitrilotriessigsäure bildet, zur photometrischen Bestimmung des Kobalts benutzt werden kann. Das Absorptionsmaximum dieses Komplexes liegt nach den durchgeführten Messungen bei 510 mμ. Die Extinktion des Komplexes ist abhängig vom p_H-Wert. In dem p_H-Bereich von 4.88 bis 5,69 ist sie konstant. Die Extinktion ist außerdem von gewissen Salzzusätzen abhängig, sie wird durch Acetate und Tartrate wesentlich erhöht. Von der Verstärkungsmöglichkeit der Extinktion durch die Zugabe von konstanten Mengen Acetat wurde im vorliegenden Fall Gebrauch gemacht. Von einem Überschuß an Nitrilotriessigsäure ist die Extinktion unabhängig. Das Lambert-Beersche Gesetz hat in dem Bereich von 0,25 –3,75 mg Kobalt/ml Gültigkeit. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung höherer Kobaltgehalte in Legierungen. Die filterphotometrischen Messungen wurden mit dem Gerät Elko II unter Benutzung der Glühlampe in Verbindung mit dem Filter S53E durchgeführt.

Literatur.

[1] Nielsch, W., u. G. Böltz: diese Z., im Druck. — [2] Schwarzenbach, G.: Helv. chim. Acta **32**, 839 (1949).

Dr. Walter Nielsch, Seelze/Hannover, Hannoversche Straße 33.

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium
der Firma Dr. Willmar Schwabe G.m.b.H., Karlsruhe.

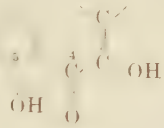
Eine neue organische Borverbindung als analytisches Reagens*.

Von
RICHARD NEU.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 27. März 1954.)

Für den Nachweis von Flavonolen wurde von C. W. WILSON[8] Borsäure unter Zusatz von Citronensäure und Verwendung von Aceton als Lösungsmittel als Farbreagens vorgeschlagen. S. RANGASWAMI und T. R. SESHADRI[6] haben die Beobachtung von C. W. WILSON bestätigt. Die Farbreaktion soll charakteristisch für eine bestimmte Atomgruppierung sein, wie sie 5-Oxy-, 5-Methoxy-flavone und -flavonole sowie o-Oxy- und -Methoxy-chalkone enthalten und die nachfolgend wiedergegeben ist. Flavone sollen die Reaktion nicht geben.



K. TAUBÖCK[7] hat in seiner Arbeit über Reaktionsprodukte der Flavonole mit Borsäure und organischen Säuren die Citronensäure durch kurzkettige zweibasische Säuren, besonders Oxalsäure und Malonsäure, ersetzt und den nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen trockenen, gelb bis rot gefärbten Rückstand in Diäthyläther aufgenommen, der sich gelb färbt und grün fluoresciert. Die grüne Fluorescenz soll spezifisch für Flavonole sein. Flavanole geben die Reaktion nicht. L. HÖRHAMMER, R. HÄNSEL und F. STRASSER[3] haben die Abwandlung der Borsäurefarbreaktion nach K. TAUBÖCK für Flavonole zu deren Nachweis in nicht gereinigten Pflanzenauszügen für besonders geeignet befunden und außerdem durch die quantitative analytische Untersuchung der isolierten Quercetin-Borsäure-Oxalsäureverbindung festgestellt, daß

* II. Mitteilung über Tetraphenyl-diboroxyd, gleichzeitig auch V. Mitteilung über Flavone und Flavonole: I. Mitt. diese Z. **139**, 96 (1953). — II. Mitt. Naturwissenschaften **40**, 411 (1953). — III. Mitt. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286/58**, 486 (1953). — IV. Mitt. Arch. Pharmaz Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287/59**, 70 (1954).

sich je eine Molekel der drei Komponenten unter Bildung des bathochromen Boroxalat-Flavonolkomplexes vereinigen. Nach L. Hörhammer und R. Hänsel[1] geben Rutin und Quercetin auch mit Borsäure allein eine Gelbfärbung, die aber durch geringe Mengen von Wasser sofort verschwindet. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citronensäure verschwindet die gelbe Farbe langsamer, während in Gegenwart von Oxalsäure keine Farbänderung eintritt. Die Borsäure-Citronensäurereaktion wird von beiden Autoren als wenig spezifisch für Flavonole angesehen, da sie lediglich die vorstehend angegebene Atomgruppierung anzeigt. Die Struktur der komplexen Quercetin-Borsäure-Oxalsäureverbindung konnte nach den Untersuchungen von L. Hörhammer und R. Hänsel als gesichert angesehen werden. Kürzlich haben jedoch die beiden Autoren eine weitere interessante Arbeit zur Spezifität des Tauböck-Testes veröffentlicht und stellten fest, daß nur bei nicht besetzter Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 3 des γ-Pyronringes die charakteristische grüne Fluorescenz am Tageslicht auftritt. Der Tauböck-Test zeigt nicht die 4-Keto-5-oxy-Gruppe, wie die Autoren, zunächst auf den Angaben von Wilson fußend, angenommen hatten, sondern auch die 4-Keto-3-oxy-Gruppe in Flavonolen an[2].

Nach unseren Vorstellungen mußten sich Verbindungen ähnlicher Anordnung — in der z. B. die Ketogruppe durch ein Stickstoffatom im Ring ersetzt ist — gegenüber Borsäure ebenso verhalten. Das ist auch tatsächlich der Fall; denn 8-Oxychinolin wird z. B. durch Borsäure gelbgrün gefärbt.

Im 8-Oxychinolin stehen der Ringstickstoff und die Hydroxylgruppe in „meta-Stellung", in den Flavonolen die Keto- und die Hydroxylgruppe ebenfalls in „meta-Stellung" zueinander.

Die Farbreaktion der vorstehend aufgeführten organischen Verbindungen der beschriebenen Struktur sind aber mit Borsäure allein als Reagens z. B. in Wasser zu wenig farbstark, um für colorimetrische bzw. photometrische Messungen brauchbar zu sein. Deswegen mußte immer bei dem Wilson-Tauböck-Nachweis noch eine mit der Borsäure auch Komplexe bildende organische Säure zugesetzt und außerdem ein organisches Lösungsmittel verwendet werden, um festzustellen, ob es sich z. B. um ein Flavonol handelt.

Auf Grund von Überlegungen war anzunehmen, daß sich die an und für sich brauchbare Wilson-Tauböck-Reaktion mit ihrer umständlichen Arbeitsweise und Verwendung mehrerer Chemikalien zu einer einfachen Ausführung modifizieren läßt, wenn die die Farbänderung bewirkende Substanz geeignet umgewandelt wird. Die Forderung nach einem farbverstärkend wirkenden Reagens, ohne Zusatz einer anderen Komponente, schien am besten derart durch den Einbau des Bors in die organischen Verbindungen gegeben zu sein, daß eine mit einem organischen Rest

versehene Borsäure entsteht. Eine mit solchen Anforderungen ausgestattete Substanz mit einer C-B-Bindung müßte aber verhältnismäßig leicht zugänglich sein.

Durch die Arbeiten von G. Wittig und Mitarb.[9] liegt im Natriumtetraphenyloborat eine als Ausgangsmaterial brauchbare Borverbindung vor, die für die Synthese der gewünschten Substanz geeignet war. Die Herstellung des Reagenses aus dem im Handel zu erhaltenden Natriumtetraphenyloborat* ist einfach. An dieser Stelle soll der Hinweis genügen, daß die Einwirkung von Salzsäure auf Natriumtetraphenyloborat bei Zimmertemperatur das Tetraphenyldiboroxyd ergibt**. In dieser Verbindung waren alle die Eigenschaften vereinigt, die von dem Reagens erwartet wurden, aber darüber hinaus konnten noch andere nennenswerte Umsetzungen festgestellt werden.

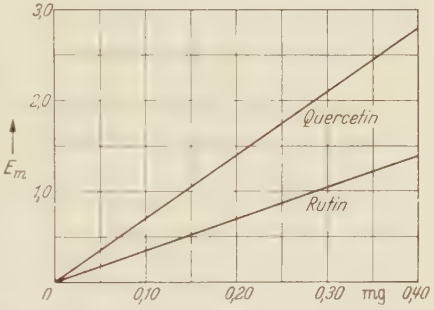


Abb. 1. Quercetin und Rutin. Reagens: 5 mg Tetraphenyldiboroxyd auf 0,1 mg Substanz. — Filter: 460. 0,5 cm-Küvette.

Das Tetraphenyldiboroxyd weist gegenüber der Borsäure verschiedene bedeutende Vorteile auf, und zwar sind die mit Flavonolen, sowohl mit Aglukonen als auch mit Heterosiden, auftretenden Farbtönungen stärker intensiv und auf Wasserzusatz beständig. Morin gibt mit dem Reagens eine lebhafte grüne Fluorescenz am Tageslicht, wodurch dieses Flavonol gegebenenfalls erkannt werden kann und sich von anderen Flavonolen, z. B. Quercetin, deutlich unterscheidet. Mit Diäthyläther kann die Farbe ausgeschüttelt werden.

Das Tetraphenyldiboroxyd ist ein empfindliches Reagens. Die mit Flavonolen und Flavonolheterosiden auftretende Bathochromie läßt sich zur quantitativen Bestimmung dieser Substanzen auf photometrischem Wege verwenden. Es ist möglich, Flavonolkonzentrationen von 0,05 mg ab zu bestimmen. Die in Abb. 1 wiedergegebenen Kurven folgen dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Die Bestimmungen können mit einem hohen Genauigkeitsgrad durchgeführt werden. Inwieweit sich aus der photometrischen Bestimmung auch noch Aussagen über das Vorliegen von einem Flavonol bzw. Heterosid machen lassen, wird zur Zeit bearbeitet. Anthocyanidine, wie z. B. das Cyanidinchlorid, zeigen mit dem Reagens keine Veränderung der

* „Kalignost", Hersteller Fa. Heyl & Co., Chem.-pharm. Fabrik, Berlin-Steglitz und Hildesheim.

** Seine Herstellung wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben (Chem. Ber., im Druck).

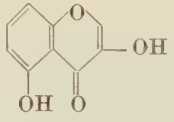
Farbe. Flavanole geben mit Tetraphenyldiboroxyd keine bathochrome Reaktion und verhalten sich wie im Wilson-Tauböck-Test. Auf die Möglichkeit, Flavonole neben ähnlich konstituierten Substanzen, wie z. B. Gerbstoffen, zu bestimmen, soll hingewiesen werden. Versuche in dieser Richtung werden zur Zeit durchgeführt.

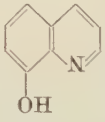
Das Verhalten der Flavonole zu Tetraphenyldiboroxyd im Tauböck-Test, der oben erwähnt wurde, ergab im Vergleich zum ursprünglichen Test einige interessante Feststellungen. Morin, Quercetin, Rutin, Quercitrin und Hyperin lieferten nach Umsatz mit dem Reagens und Aufnehmen in Diäthyläther im UV-Licht sich deutlich unterscheidende Lösungen. So zeigte nur Morin eine stark grüne und Quercetin eine gelbe Fluorescenz, während Rutin, Quercitrin und Hyperin keine Fluorescenz aufwiesen. Im normalen Tauböck-Test mit Borsäure und Oxalsäure zeigten dagegen die erwähnten Flavonole und Flavonolheteroside sowohl im Tageslicht als auch im UV-Licht eine stark grüne Fluorescenz.

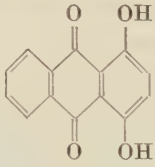
Mit den mitgeteilten Versuchsergebnissen über das Verhalten von Flavonolen, die mit Tetraphenyldiboroxyd nach dem modifizierten Tauböck-Test im UV-Licht eine charakteristische Fluorescenz zeigen, während die Flavonolheteroside nicht fluorescieren, scheint eine neue Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen beiden Stoffklassen vorzuliegen.

Hypericin, der Farbstoff aus Hypericum perforatum, verändert seine rote Farbe auf Zusatz von Tetraphenyldiboroxyd nach grün[4]. Stickstoffhaltige Ringe, wie z. B. 8-Oxychinolin und Derivate, werden ausgefällt; die Niederschläge haben einen definierten Schmelzpunkt, der sich auch beim Umkristallisieren nicht ändert. Die farblose Lösung von 5, 7-Dibrom-8-oxychinolin wird stark grüngelb gefärbt. Der Niederschlag mit 8-Oxychinolin schmilzt bei 202—203° C und der mit 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin bei 291—293° C. 1, 4-Dioxyanthrachinonsulfonsaures Natrium gibt einen Farbumschlag von gelb nach rot, im UV-Licht zeigt sich eine ziegelrote Fluorescenz.

Die aufgezeigten Umsetzungen machen das Tetraphenyldiboroxyd zu einem wertvollen Reagens für organische Verbindungen der nachstehenden Konstitutionen:







Nach bisher vorliegenden Ergebnissen geben folgende Verbindungen mit Tetraphenyldiboroxyd keine Farbreaktion: Mekonsäure und Chelidonsäure. Auch das isomere 2-Oxychinolin, nach der Reaktionsfolge: Zimtsäure → 2-Nitrozimtsäure → 2-Aminozimtsäure → 2-Oxychinolin hergestellt, wird durch Tetraphenyldiboroxyd nicht verändert. Zum

Vergleich wurde auch noch der Tauböck-Wilson-Test mit den drei Substanzen durchgeführt, der negativ ausfiel.

Aus diesen wenigen Beispielen läßt sich noch keine Regel ableiten, welche Verbindungen mit Tetraphenyldiboroxyd nicht reagieren. Das gemeinsame Merkmal der vorstehend angegebenen Verbindungen ist im gleichen Kern entweder eine in 1-Stellung befindliche Ketogruppe oder ein Stickstoffatom und in 2-Stellung eine Oxygruppe (natürlich nicht bei der Chelidonsäure).

Die weitere Untersuchung über das Verhalten von Tetraphenyldiboroxyd zu anderen Substanzen oder zu Substanzen der beschriebenen Konstitution behalten wir uns zunächst vor.

Fräulein Elisabeth Buhl danken wir für ihre verständnisvolle Mitarbeit. Der Chemischen Fabrik Dr. F. Heyl & Co., Hildesheim, danken wir für das zur Verfügung gestellte Kalignost.

Beschreibung der Versuche.

Qualitative Nachweise von Flavonolen.

100 mg Flavonol werden in 100 ml Methanol gelöst und von dieser Lösung wird 1 ml für den Nachweis verwendet. Von den Flavanolen werden mit Methanol gesättigte Lösungen hergestellt.

0.5 g Tetraphenyldiboroxyd werden in 100 ml eines Alkanols aufgelöst und 1 ml der Flavonlösung wird zugesetzt. Man beobachtet folgende Reaktionen:

1. 3, 5, 7, 2′, 4′-Pentaoxyflavon (Morin): stark grüngelbe Fluorescenz im Tages- und UV-Licht.
2. 3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon (Quercetin): stark gelb, gelbgrüne Fluorescenz im UV.
3. 3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnoglucosid (Rutin): stark gelb, gelbe Fluorescenz im UV.
4. 3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnosid (Quercitrin): stark gelb, gelbe Fluorescenz im UV.
5. 3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-3-galactosid (Hyperin): stark gelb, gelbe Fluorescenz im UV.
6. 5, 7, 3′-Trioxy-4′-methoxyflavanon (Hesperitin): farblos.
7. 5, 7, 3′-Trioxy-4′-methoxyflavanon-7-rhamnoglucosid (Hesperidin): farblos.

Das Tetraphenyldiboroxyd verhält sich gegenüber Flavonolen ähnlich wie die Borsäure und das Antimon(III)-chlorid, indem Farbveränderungen auftreten, während Flavanole keine Bathochromie zeigen. Zum Vergleich wurde der Tauböck-Test einerseits mit Tetraphenyldiboroxyd und andererseits mit Borsäure-Oxalsäure durchgeführt.

Die Reaktionsteilnehmer hatten folgende Konzentrationen:
Flavone: je 100 mg in 100 ml Methanol; Tetraphenyldiboroxyd: 500 mg in 100 ml Methanol; Borsäure: 1000 mg in 100 ml Aceton; Oxalsäure: 1000 mg in 100 ml Aceton.

Die Flavone (je 1 ml) wurden entweder mit 1 ml der Tetraphenyldiboroxydlösung oder mit je 1 ml der Borsäure- und Oxalsäurelösung versetzt, im Wasserbad zur Trockne verdampft, im Trockenschrank bei 105° C kurz nachgetrocknet, die Rückstände mit Diäthyläther geschüttelt und filtriert. Die erhaltenen Lösungen zeigten im Tages- und UV-Licht folgendes Verhalten:

Reagens: Tetraphenyldiboroxyd.

Flavonol	Tageslicht	UV-Licht
Morin	grüngelbe Fluorescenz	grüngelbe Fluorescenz
Quercetin	gelbe Fluorescenz	gelbe Fluorescenz
Rutin	weiße Fluorescenz . . *	keine Fluorescenz
Quercitrin	schwach gelbliche Fluorescenz	keine Fluorescenz
Hyperin	grüne Fluorescenz	keine Fluorescenz

Reagens: Borsäure und Oxalsäure (Tauböck-Test).

Flavonol	Tageslicht	UV-Licht
Morin	stark grüne Fluorescenz	stark grüne Fluorescenz
Quercetin	stark grüne Fluorescenz	stark grüne Fluorescenz
Rutin	stark grüne Fluorescenz	stark grüne Fluorescenz
Quercitrin	stark grüne Fluorescenz	stark grüne Fluorescenz
Hyperin	stark grüne Fluorescenz	stark grüne Fluorescenz

Quantitative photometrische Bestimmung von Flavonolen und Flavonol-Glucosiden.

Das für die photometrische Untersuchung notwendige reine Quercetin und Rutin mußte aus den Handelspräparaten gereinigt werden.

Quercetin*: Durch papierchromatographische Analyse wurde eine Beimengung von Rutin festgestellt, das durch wiederholtes Kristallisieren aus Methanol-Wasser entfernt wurde. Schließlich wurde der nur in Diäthyläther lösliche Anteil verwendet. Das so erhaltene Quercetin wurde durch Papierchromatographie und Schmelzpunkt charakterisiert.

Rutin** wurde gründlich mit Aceton gewaschen, in Methanol gelöst und mit Wasser gefällt. Das aus verdünntem Methanol ausfallende Rutin wurde verwendet.

Beide Flavonole wurden zuerst bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann im Exsiccator aufbewahrt.

Reagenzien. Quercetin wurde zu 10 mg und Rutin zu 10 mg in je 100 ml reinem Methanol zu einer Stammlösung gelöst. Das Methanol wurde vor Verwendung noch einmal destilliert. Tetraphenyldiboroxyd wurde zu 1000 mg ebenfalls in 100 ml reinem Methanol gelöst. Die Lösung wird zweckmäßig stets frisch zubereitet.

Zur Festlegung der Eichkurven wurden temperierte, steigende Volumina der Flavonol- und Flavonolheterosidstammlösung im 10 ml-Maßkolben jeweils mit soviel ml der Tetraphenyldiboroxydlösung versetzt, daß auf je 0,01 mg Flavonol bzw. Flavonolheterosid je 0,05 mg Tetraphenyldiboroxyd kamen, dann wurde bei der Eichtemperatur des Maßkolbens mit reinstem Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Die Messungen wurden im Stufenphotometer von Leitz/Wetzlar unter Vorschaltung des Filters 460 nach zweistündigem Stehen in einer 0,5 cm-Küvette vorgenommen.

Nachweis von 8-Oxychinolin und Derivaten.

Bei der Umsetzung von Natriumtetraphenyloborat mit Salzsäure wurde zunächst ein Öl erhalten, das schon mit 8-Oxychinolin in Wasser-Methanollösung unter Bildung gelber Kristalle reagierte, die einen Schmelzpunkt von 203° C besaßen und im UV-Licht eine starke blaue Fluorescenz zeigten. Die Elementar-

* Handelspräparat der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

** Hersteller: Rhein-Chemie, Heidelberg.

analyse ergab, daß ein Molekülverhältnis von 1:1 vorliegt. Die Frage war zuerst offen, ob es sich bei dem Öl um Diphenylborhydroxyd handelte, das bei der weiteren Verarbeitung erst in Tetraphenyldiboroxyd übergeht[5].

Wenn bei der Berechnung das Diphenylborhydroxyd eingesetzt wird, erhält man brauchbare quantitative Ergebnisse. Aus 100 mg 8-Oxychinolin wurden 0,2122 g der gelben Verbindung erhalten. Aus 1 Mol 8-Oxychinolin und 1 Mol Diphenylborhydroxyd errechnen sich 0,2128 g Auswaage unter Abspaltung von 1 Mol Wasser, die 99,72% 8-Oxychinolin entsprechen.

In zwei weiteren Bestimmungen wurden aus zweimal je 50 mg 8-Oxychinolin 0,1070 bzw. 0,1063 g des Umsetzungsproduktes ausgewogen, die 99,08% bzw. 100,55% des eingesetzten 8-Oxychinolins entsprechen.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Ergebnisse erhalten:
4,297 mg: 12,75 mg CO_2; 2,11 mg H_2O: gef. 80,97% C; 5,50% H; ber. 81,56% C; 5,16% H. 5,658 mg: 0,230 ml; 24°/759 mm: gef. 4,66% N; ber. 4,53% N.

5,7-Dibrom-8-oxychinolin gibt mit Tetraphenyldiboroxyd, beide in Essigester gelöst, allmählich gelbe Kristalle, die bei 291—293° C schmelzen.

Literatur.

[1] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **284**/**56**, 276 (1951); vgl. diese Z. **138**, 236 (1953). — [2] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**/**58**, 447 (1953). — [3] Hörhammer, L., R. Hänsel u. F. Strasser: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285**/**57**, 286 (1952). — [4] Vgl. Hagedorn, P., u. R. Neu: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**/**59**, 70 (1954). — [5] Neu, R.: Chem. Ber., im Druck. — [6] Rangaswami, S., u. T. R. Seshadri: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **16**, 129 (1942). — [7] Tauböck, K.: Naturwissenschaften **38**, 439 (1942). — [8] Wilson, C. W.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2303 (1939). — [9] Wittig, G., K. Keicher, A. Rückert u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **563**, 114 (1949); Wittig, G.: Angew. Chem. **62**, 231 (1950); vgl. auch diese Z. **138**, 9 (1953).

Dr. Richard Neu, Karlsruhe, Am Durlacher Bahnhof 4.

Aus dem anorg.-chem. Institut der Technischen Universität Berlin.

Die Trennung der Platinmetalle mit Hilfe stark basischer Anionenaustauscher.

Von
E. Blasius und U. Wachtel.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 30. März 1954.)

Die Trennung der Platinmetalle gehört zu den schwierigen Aufgaben der analytischen Chemie, da die Metalle sich in ihrem Verhalten gegenseitig stark beeinflussen.

Zwei Untersuchungen über das Verhalten von Platinmetallen gegenüber Ionenaustauschern sind uns bisher bekannt geworden. In der ersten aus dem Jahre 1945[20] wird lediglich im Rahmen einer Anzahl Metalluntersuchungen die Bindung der Chlorokomplexe des Platins und des

Palladiums an einen stark basischen Anionenaustauscher festgestellt. Die zweite wurde uns erst nach Beendigung der eigenen Arbeiten zugänglich[17]. Sie enthält, was die Anionenaustauscher anbetrifft, nur qualitative Hinweise über die Bindung der Chlorokomplexe ohne Angabe des Beladungszustandes der Austauscher. Die Autoren schildern ferner Trennungen über Kationenaustauscher mit Hilfe nicht genau definierter Amminkomplexe. Analytische Belege fehlen. Es wird lediglich vermerkt, daß die Versuche mit Mengen über 1 mg durchgeführt wurden.

Obwohl die Platinmetalle zur Bildung einer sehr großen Anzahl von Komplexen befähigt sind, gehören ihre Chlorokomplexe aus praktischen Erwägungen zu den häufigst angewandten Verbindungen. Das sehr einfache Verfahren des Kochsalz-Chloraufschlusses gestattet es, die Metalle unmittelbar in die lösliche Form zu überführen. Obwohl die 6 Metalle sich chemisch sehr ähnlich verhalten, unterscheiden sich gerade ihre Chlorokomplexe in ihren Eigenschaften recht merklich.

Von allen Platinmetallen sind Chloride kationischen Charakters und anionische Chlorokomplexe bekannt. In dem Maße, in dem vom Ruthenium bis zum Platin die kationischen Chloride unbeständiger werden, nimmt die Beständigkeit der anionischen Chlorokomplexe zu. Der beständigste Komplex ist der des Platins. Dieser ist in der zweiwertigen Stufe nur in Lösung bekannt, in der vierwertigen in Form seiner Salze oder als Hydrat oder Alkoholat der Säure isolierbar[8]. Die Beständigkeit der Chlorokomplexe des Iridiums ist etwas geringer. Das vierwertige Iridium im Komplex läßt sich zur dreiwertigen Stufe reduzieren, wobei bei Anwendung von Oxalsäure eine Umlagerung in den Oxalatokomplex eintritt. Bei allen Chlorokomplexen der Platinmetalle, ausgenommen beim Platin selbst, tritt schon in wäßriger Lösung mehr oder weniger starke Hydrolyse ein.

Die Verwendung von Ionenaustauschern bietet in zweierlei Hinsicht Vorteile gegenüber den klassischen Methoden. Einerseits reagiert die Hydroxylform der Anionenaustauscher als polyvalente Festbase, so daß der Austauscher befähigt ist, bei Metallen mit schwachem anionischem Komplex die Hydroxyde in feinverteilter Form auf dem Harz abzuscheiden. Andererseits bewirkt die unterschiedliche Bindungsfestigkeit der verschiedenen Anionen auf dem Austauscher eine Differenzierung und eine Trennung. Dieser Effekt kann eventuell noch unterstützt werden durch Variationen der Austauscher selbst. Die Chlorokomplexe der Metalle werden allgemein an die Chloridform der Austauscher besonders fest gebunden, wie aus eingehenden Untersuchungen innerhalb unseres Arbeitskreises hervorgeht[16]. An den Austauscher in der Acetatform ist dagegen eine wesentlich schwächere Bindung zu erwarten.

Bei den Chlorokomplexen der Platinmetalle ist weiterhin die Möglichkeit zu diskutieren, inwieweit die Aminogruppe des Austauschers einen

zusätzlichen Einfluß auf die Bindung an das Harz ausübt, da eine sehr große Anzahl sehr beständiger organischer Ammoniumverbindungen der Platinmetalle bekannt ist.

Die Komplexchemie der Platinmetalle ist in vielen Fällen lückenhaft und die Formulierung der entsprechenden Verbindungen teilweise unzulänglich. Daher sind die auf dem Austauscher vor sich gehenden Umsetzungen nicht alle quantitativ zu formulieren. Die Verwendung der Austauscher zeigt jedoch, wie weitgehend gerade hier ein Einblick in die Vorgänge möglich ist.

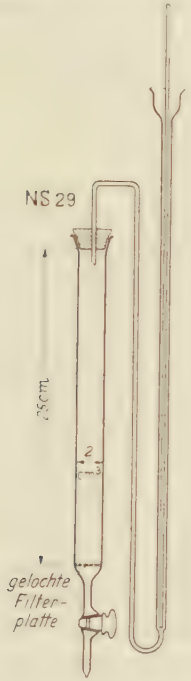


Abb. 1. Austauschersäule.

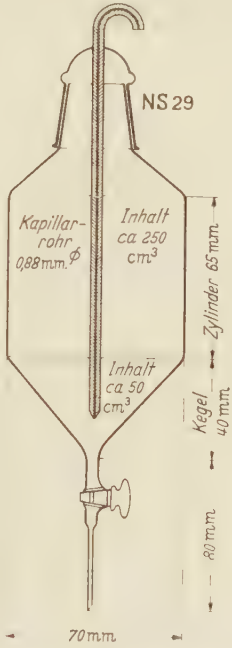


Abb. 2. MARIOTTEsche Flasche zur Erzielung konstanter Zuflußgeschwindigkeit.

Als Harz diente hauptsächlich der stark basische Anionenaustauscher Permutit ES in der Beladungsform mit Hydroxyl-, Acetat- und Chlorid-Ionen. Schon aus den ersten Versuchen ergab sich die Tatsache, daß die Kapazität des Austauschers für die Metallkomplexe sehr groß ist, so daß die Harzmenge stark reduziert werden konnte. Es zeigte sich, daß für die angewandten Metallmengen 6 bis 8 g des käuflichen Harzes ausreichend waren. Die Vorbereitung des Harzes erfolgte wie früher eingehend beschrieben[1].

Für die geringen Harzmengen wurde eine kleine Säule hergestellt (Abb. 1). Da die Elution der Metallkomplexe oft längere Zeit in Anspruch nahm, erwies sich die Einhaltung konstanter Tropfgeschwindigkeiten als zweckmäßig. Die konstante Zuflußgeschwindigkeit des Elutionsmittels wurde mit Hilfe einer MARIOTTEschen Flasche erzielt* (Abb. 2). Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Durchfluß-

* Herrn Dr. GOTTSCHALK sei an dieser Stelle für die Überlassung des Entwurfs gedankt.

geschwindigkeit durch die Austauschersäule wurde eine ähnliche Anordnung benutzt wie sie Vogt[22] angibt. Die Vorrichtung besteht aus einem S-förmig gebogenen Capillarrohr, an das ein Glasrohr angeschmolzen ist, in dem sich ein Glasstab befindet. Dadurch wird der Einschluß von Luftblasen vermieden. Wird diese Anordnung auf die Austauschersäule aufgesetzt, so bildet sich zwischen dem Niveau der Flüssigkeit im Eintropfrohr und dem des unteren Säulenendes ein bestimmtes Gefälle aus.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dienten die von der Fa. Heraeus in Hanau zur Verfügung gestellten Pulver der Metalle Platin, Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium, bzw. die Salze $Na_3[RhCl_6]$, $Na_2[PdCl_4]$ und $Na_2[PtCl_4]$ die von der Firma selbst aus diesen Pulvern hergestellt wurden. Die Metalle hatten laut Angabe folgende Reinheitsgrade:

Platin:	99,93% (Pd kaum meßbare Spuren, Rh 0,03%),
Iridium:	99,98%,
Palladium:	99,98%,
Rhodium:	99,84% (Pt kaum meßbare Spuren, Ir 0,1%),
Ruthenium:	99,975%.

Ferner enthielten alle Metalle Spuren von Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer.

Der Aufschluß der einzelnen Metalle erfolgte nach den im Fresenius-Jander[5] angegebenen Vorschriften, für Platin und Palladium mit Königswasser, für Iridium, Rhodium und Ruthenium mit Natriumchlorid im Chlorstrom.

Zunächst wurde in systematischen Einzeluntersuchungen das Verhalten der Chlorokomplexe des Platins, Palladiums, Rhodiums, Irridiums und Rutheniums auf dem stark basischen Anionenaustauscher Permutit ES in der Beladungsform mit Hydroxyl-, Acetat- und Chlorid-Ionen untersucht. Auf Grund der dabei erhaltenen Ergebnisse wurden die anschließend beschriebenen Trennungen durchgeführt.

I. Das Verhalten der Chlorokomplexe der Platinmetalle auf dem stark basischen Anionenaustauscher Permutit ES.

Die Einzelversuche wurden in der Weise durchgeführt, daß aliquote Teile der gelösten Chlorokomplexe mit bekanntem Gehalt unter Kontrolle der Tropfgeschwindigkeit über die vorbereitete Säule gegeben wurden. Die Übergabe der einzelnen genau gemessenen Mengen Elutionsmittel erfolgte unter gleichen Bedingungen. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Metalle im Eluat wird bei den Trennungen beschrieben.

A. Das Verhalten des Rutheniums.

Die für die Untersuchungen verwandte tiefbraune Lösung enthielt das Ruthenium als $Na_2[RuCl_4]$ in 0,1 n salzsaurer Lösung (je Versuch 10 ml Lösung).

Bei Übergabe über den Austauscher in der *Hydroxylform* bewirken die in Freiheit gesetzten Hydroxyl-Ionen die Abscheidung von schwärzlichbraunem Ruthenium(III)-hydroxyd. Der Austauscher veranlaßt also

die gleiche Reaktion wie die Zugabe von Lauge zur Lösung des Komplexsalzes[12]. Das Hydroxyd, das in Natronlauge unlöslich ist, wird von dieser auch nicht vom Austauscher eluiert. Der Niederschlag löst sich in heißer konzentrierter Salzsäure langsam, jedoch nicht quantitativ ab. Das Eluat hat wieder die tiefbraune Farbe des Chlorkomplexes.

Auf dem Austauscher in der *Chloridform* bleibt ein Teil des Chlorokomplexes in seiner charakteristischen tiefbraunen Eigenfarbe auf dem Harz haften, während ein Teil unverändert durch den Austauscher durchläuft. 2 n Salzsäure eluiert quantitativ das gebundene Ruthenium als Chlorokomplex, jedoch nur unter Anwendung eines beträchtlichen Überschusses (600 ml).

Gesamtmenge mg Ru angewandt	mg Ru gefunden
20,6	20,2
20,6	20,4
20,6	20,3

Auf dem Austauscher in der *Acetatform* wird ebenfalls ein Teil des Chlorokomplexes als solcher gebunden, während der andere Teil unverändert durchläuft. Jedoch ist die Bindung schwächer als auf der Chloridform, denn zur Elution des restlichen Komplexes sind nur 250 ml 2 n Salzsäure erforderlich.

Gesamtmenge mg Ru angewandt	mg Ru gefunden
20,6	20,2

B. Das Verhalten des Rhodiums auf dem Austauscher.

Die himbeerrote Lösung enthielt das Rhodium als $Na_3[RhCl_6]$ in 0,1 n salzsaurer Lösung (je Versuch 10 ml Lösung).

Der Komplex, der bei Zugabe von Hydroxyl-Ionen unter Bildung des senfgelben Rhodium(III)-oxydhydrates, $Rh_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ hydrolysiert[9], zeigt die gleiche Reaktion auch auf dem Austauscher in der *Hydroxylform*. Das Hydroxyd bleibt auf dem Austauscher liegen. Geringe Anteile laufen kolloidal mit dem Nachspülwasser durch. Elutionsversuche unter Anwendung verschiedenartiger Elutionsmittel beweisen jedoch, daß die Abscheidung des Hydroxyds nicht quantitativ vor sich geht, sondern geringe Anteile als anionischer Chlorokomplex gebunden werden. Das auf anderem Wege frisch gefällte Hydroxyd löst sich in Essig- und Oxalsäure[9], so daß seine quantitative Elution vom Austauscher unter Anwendung dieser Säuren möglich sein müßte. Die Analysen beweisen, daß dies nicht der Fall ist. Erst mit Natronlauge erfolgt die Elution der restlichen Mengen, da diese, wie zu erwarten ist, die quantitative Abscheidung des Komplexes als Hydroxyd bewirkt und ihn auch gleichzeitig löst. Werden dagegen nach Abscheidung des Hydroxyds auf dem

Austauscher erst 50 ml 0,25 n Natronlauge und anschließend zur Lösung des Hydroxyds 250 ml n Essigsäure über die Säule gegeben, so erfolgt die Elution des Rhodiums quantitativ:

Gesamtmenge Rh angewandt	mg Rh gefunden
30,9	30,8

Die Elution unter Anwendung von Salzsäure, in der das Hydroxyd leicht löslich ist, erfolgt ebenfalls quantitativ (200 ml 2 n Salzsäure):

mg Rh angewandt	mg Rh gefunden
30,9	30,9

Das beste Mittel zur Elution des Hydroxyds vom Austauscher ist, wie aus den Versuchen ersichtlich ist, n Natronlauge, in deren Überschuß es löslich ist. Bei den für die Versuche angewandten Mengen sind 250 ml reichlich.

mg Rh angewandt	mg Rh gefunden
30,9	30,8
30,9	30,7
30,9	31,0

Das Eluat ist in allen Fällen unabhängig von der Art des angewandten Elutionsmittels gelb gefärbt, während die Farbe der Ausgangslösung himbeerrot ist. Es kann, wie die Untersuchungen von Meyer und Kawczyk[13] zeigen, angenommen werden, daß in den gelben Lösungen ein Ion $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ vorliegt. Die durch Hydroxyl-Ionen erfolgte Umwandlung des anionischen Chlorokomplexes in einen kationischen Hydratkomplex bietet die Möglichkeit, bei Verwendung eines Anionenaustauschers das Rhodium von einem Chlorokomplex zu trennen, der aus Gründen größerer Beständigkeit diese Umwandlung nicht erleidet.

Auf der *Chloridform* erfolgt die Bindung des Rhodiums als anionischer Chlorokomplex. Ein Teil der Lösung läuft unverändert durch, ohne daß die Kapazität des Harzes voll ausgenutzt ist. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß in der schwach salzsauren Lösung ein Gleichgewicht mit einem kationischen Rhodiumchlorid vorliegt, wie es die Untersuchungen des Gleichgewichtes von Grube und Kesting[9] ebenfalls zeigen.

Der festgehaltene Komplex kann mit 200 ml 2 n Salzsäure eluiert werden. Auch bei Übergabe von n Natronlauge können geringe Mengen Rhodium im Eluat nachgewiesen werden.

Bei Übergabe über den Austauscher in der *Acetatform* mit einer Geschwindigkeit von 15 Tr./min bleibt der Chlorokomplex in sichtbar himbeerrot gefärbter Zone auf dem Harz. Die Bindungsfestigkeit ist jedoch

auch hier wieder geringer als auf der Chloridform, denn schon mit n Essigsäure kann ein Teil des Komplexes eluiert werden. Weitere Einwirkung von Essigsäure entfernt nur noch kleine Mengen. Die Elution der restlichen Menge erfolgt mit Natronlauge. Die ausfließende Lösung ist schwach himbeerrot gefärbt.

C. Das Verhalten des Palladiums auf dem Austauscher.

Das für die Untersuchung angewandte Palladium lag in zweiwertiger Form als $H_2[PdCl_4]$ vor. Die tiefbraun gefärbte Lösung war 2 n an Salzsäure (je Versuch 5 ml Lösung).

Die Versuche auf der *Hydroxylform* des Austauschers zeigten, daß die Stabilität des Komplexes so groß ist, daß er durch die Einwirkung der durch den Austauscher in Freiheit gesetzten Hydroxyl-Ionen nicht hydrolysiert wird. Der Chlorokomplex wird in seiner charakteristischen tiefbraunen Eigenfarbe auf dem Harz gehalten. Ferner macht sich eine starke Affinität des Komplexes zum Harz bemerkbar, die sich darin äußert, daß er in schmal umgrenzter Zone am oberen Rand des Harzes festgehalten wird. Die Elution mit Natronlauge geht quantitativ vor sich.

Gesamtmenge mg Pd angewandt	mg Pd gefunden
56,6	56,4
56,6	56,8
56,6	56,7

Zur Elution genügten bei den beschriebenen Versuchen 250—300 m n Natronlauge. Schon in den ersten 10 ml des Eluats kann Palladium getüpfelt werden. Die ausfließende Lösung ist je nach der angewandten Palladiummenge mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt. Der Farbumschlag von braun nach blaßgelb, der auch schon von WÖHLER und KÖNIG[24] sowie PAAL und AMBERGER[18] bei der Behandlung des Komplexes mit Natronlauge beobachtet worden ist, kann vielleicht auf die Bildung eines Hydroxokomplexes, über den jedoch in der Literatur nähere Angaben fehlen, zurückgeführt werden. Der Komplex läßt sich von der Hydroxylform weder mit n Essigsäure noch n Oxalsäure eluieren. Wendet man nach der Behandlung des Austauschers mit den beiden genannten Säuren Natronlauge zur Elution des Chlorokomplexes an, so erfolgt diese nicht mehr quantitativ. Dagegen schied sich auf dem Harz ein schwarzer Ring ab, in dem nach Veraschen des Harzes und Aufnahme des Rückstandes in Königswasser Palladium nachgewiesen werden konnte. Dabei ist eine Reduktionswirkung durch die beiden Säuren in Betracht zu ziehen, wie sie bei Behandlung des Komplexes mit Essigsäure auch von DALLER[3] beobachtet worden ist. Die reduzierende Wirkung der Oxalsäure auf den gelösten Komplex ist ebenfalls bekannt[6].

Die quantitative Bindung des anionischen Chlorokomplexes ist von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der angewandten Lösung abhängig. Gibt man, im Gegensatz zu der in den vorherigen Versuchen angewandten stark salzsauren Lösung des $[PdCl_4]^{--}$-Komplexes eine wäßrige Lösung von Natriumpalladium(II)-chlorid bzw. den Komplex in gesättigter Natriumchloridlösung über den Austauscher, so werden nur geringe Mengen von ihm gebunden. Der größte Teil des Palladiums wird als Palladium(II)-oxydhydrat, $PdO \cdot x H_2O$, auf dem Harz ausgefällt. Dagegen unterbleibt bei einer Lösung von 2 g des Salzes in 2 n Salzsäure die Abscheidung von Oxydhydrat.

Die Bindung des Komplexes an die *Chloridform* des Austauschers erfolgt noch in 18%iger Salzsäure. Es sind große Mengen Elutionsmittel erforderlich, um den Komplex vom Austauscher zu entfernen. Als solche sind anwendbar n Natronlauge (600 ml) und 2,5 n Salpetersäure (800 ml).

Elutionsmittel	mg Pd angewandt	mg Pd gefunden
1 n Natronlauge	56,6	56,9
2, 5 n Salpetersäure	40,7	40,5

Geringe Mengen können schon durch Übergabe von 2 n Salzsäure eluiert werden.

Auf der *Acetatform* erfolgt ebenfalls eine quantitative Bindung des Chlorokomplexes, jedoch lockerer als auf der Hydroxyl- und Chloridform. Während sich bei diesen beiden Beladungszuständen des Harzes eine eng umgrenzte braune Zone abscheidet, dehnt sie sich auf der Acetatform aus. Die Elution mit n Natronlauge ist quantitativ (500 ml).

mg Pd angewandt	mg Pd gefunden
56,6	56,3

D. Das Verhalten des Iridiums auf dem Austauscher.

Das Iridium lag in 0,1 n salzsaurer Lösung als $Na_2[IrCl_6]$ vor (je Versuch 10 ml Lösung). Die Farbe der Lösung war dunkelbraun.

Auch das *vierwertige Iridium* wird auf der *Hydroxylform* des Harzes zunächst als Chlorokomplex gebunden. Die braune Eigenfarbe des Komplexes hebt sich deutlich vom Harz ab. Bei Übergabe von n Natronlauge bildet sich unter Grüngelbfärbung auf dem Harz dreiwertiges Iridium. Die gleiche qualitative Reaktion wird in Lösungen beobachtet[15]. Entsprechend der Alkalilöslichkeit des dreiwertigen Iridiums erscheinen geringe Mengen im schwach gelb gefärbten Eluat. Läßt man ein derartiges mit Alkali behandeltes Harz stehen, so wird durch Luftoxydation blaues $IrO_2 \cdot 2H_2O$[7] gebildet.

Die Elution des Komplexes erfolgt mit 2,5 n Salpetersäure. Dabei färbt sich das ganze Harz tief braunrot ein. Die Färbung bleibt bestehen, wenn das gesamte Iridium eluiert ist. Bei Übergabe von Natronlauge tritt die charakteristische Farbe der Hydroxylform des Harzes wieder auf. Da Salzsäure und Salpetersäure auf den $[IrCl^6]^{--}$-Komplex ohne Einwirkung sind[7], kann angenommen werden, daß er als solcher unverändert eluiert wird. Dafür spricht auch die braune Farbe des Eluats.

Auch auf dem Austauscher in der *Chloridform* wird der Chlorokomplex des *vierwertigen Iridiums* in deutlich sichtbarer brauner Zone gehalten. Auch hier erbringen die Elutionsversuche wieder den Beweis, daß die Festigkeit der Bindung auf der Chloridform stärker ist als auf der Hydroxylform des Harzes. Mit 2 n Salzsäure werden geringe Mengen eluiert. Mit 2,5 n Salpetersäure erfolgt wohl Elution einer größeren Menge, jedoch wird nicht das gesamte Iridium entfernt. Das mit Salpetersäure behandelte Harz behält die tief rotbraune Farbe bei, auch wenn in der ausfließenden Lösung kein Iridium mehr nachzuweisen ist. Behandelt man das Harz anschließend mit n Natronlauge, so erfolgt unter Bildung von dreiwertigem Iridium Farbumschlag nach Gelbgrün.

Das *dreiwertige Iridium* wurde in Form des Oxalatkomplexes $Na_3[IrCl_4(C_2O_4)]$ untersucht. Er wird aus Natriumiridium(IV)-chlorid mit Natriumoxalat in siedender Lösung hergestellt[7]. Der Komplex wird in seiner gelbbraunen Eigenfarbe auf dem Austauscher festgehalten. Er kann sowohl mit 250—300 ml n Natronlauge als auch der gleichen Menge 2 n Salzsäure quantitativ vom Austauscher entfernt werden. Das Eluat ist in beiden Fällen farblos bis schwach gelblich.

Angewandtes Elutionsmittel	mg Ir angewandt	mg Ir gefunden
1 n Natronlauge	32,6	32,4
	32,6	32,7
2 n Salzsäure	32,6	32,4
	32,6	32,5

E. Das Verhalten des Platins auf dem Austauscher.

Das für die Versuche angewandte Platin lag als Hexachloroplatin(IV)-säure in orangefarbener Lösung in 2 n Salzsäure vor (je Versuch 5 ml Lösung).

Auf der *Hydroxylform* des Harzes wird der Komplex am oberen Rand in deutlich sichtbarer Zone in seiner Eigenfarbe festgehalten. Bei Übergabe von n Natronlauge ist optisch eine allmähliche Veränderung festzustellen, indem sich die beladene Zone von der orangegelben Farbe zu einem braunen Farbton hin verfärbt. Das Eluat selbst ist vollkommen farblos und gibt nach dem Eindampfen keinerlei Tüpfelreaktion auf Platin.

Die quantitative Untersuchung dieses Effektes ergibt einen tieferen Einblick hinsichtlich des Ersatzes des Chlorid-Ions durch das Hydroxyl-Ion im Komplex.

Zur Durchführung der Versuche wurden je 5 g Permutit ES quantitativ in die Hydroxylform übergeführt und mit Wasser neutral gewaschen. Die gewogenen Mengen $Na_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$, dessen Zusammensetzung durch Analyse sichergestellt war, wurden in dest. Wasser gelöst und über das Harz gegeben. Nach Übergabe von 250 ml n Natronlauge war das Eluat chloridfrei. Während dieses Austauschvorganges erfolgte die gut zu beobachtende Entfärbung der orange gefärbten Zone zu einem helleren Braun hin. Das Chlorid wurde in der üblichen Weise nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

mg $Na_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$ angewandt	mg Chlorid gefunden	für 4-Chlorid mg berechnet
151,3	38,1	38,2
146,1	36,5	36,8

Demnach findet zunächst auf dem Harz die Bindung als $[PtCl_6]^{--}$-Komplex statt. Dafür spricht die Beobachtung, daß während des Austauschvorganges der Komplex immer in seiner Eigenfarbe auf dem Harz festgehalten wird. Bei der anschließenden Behandlung des Harzes mit Natronlauge werden vier Chlorid-Ionen des $[PtCl_6]^{--}$-Komplexes durch Hydroxyl-Ionen ersetzt, so daß nach Beendigung dieses Austauschvorganges das Anion der Tetrahydroxochlorosäure, $[Pt(OH_4)Cl_2]^{--}$, vorliegt.

In Anbetracht der Neigung des Platins, mit Ammoniak Komplexe zu bilden, wurde zunächst Ammoniak in wechselnden Konzentrationen zur Elution des auf dem Austauscher gebundenen Chlorokomplexes angewandt. Es zeigte sich jedoch, daß selbst nach 2 Tagen noch nicht die gesamte angewandte Menge vom Austauscher eluiert war. Dabei war die Konzentration des Ammoniaks ohne Einfluß.

Bei Übergabe von 2,5 n Salpetersäure läßt sich das gesamte Platin eluieren, wobei das Eluat sehr bald eine gelbe Farbe annimmt. Zur quantitativen Elution der angewandten Mengen sind etwa 300 ml erforderlich:

mg Pt angewandt	mg Pt gefunden
50,3	50,1
50,3	50,5
50,3	50,0

Mit 2 n Salzsäure läßt sich kein Platin eluieren.

Im Hinblick auf die Trennung des Platins vom Iridium wurden Versuche mit einer Lösung von Hexachloroplatinsäure durchgeführt, die mit Natriumoxalat gekocht und nach dem Erkalten über den Austauscher gegeben wurde. Der Komplex wird vom Austauscher gebunden, kann jedoch bereits in geringen Mengen mit 2 n Salzsäure vom Harz eluiert werden.

Liegt der Chlorokomplex in Form einer wäßrigen Lösung von $Na_2[PtCl_6]$ vor, so erfolgt ebenfalls eine quantitative Bindung an den Austauscher.

Auf dem Austauscher in der *Chloridform* wird der Komplex ebenfalls in deutlich sichtbarer orangegelber Zone festgehalten. Das Ergebnis der Elutionsversuche zeigt auch hier wieder deutlich, daß die Bindung an die Chloridform wesentlich stärker ist als an die Hydroxylform. Eine Elution erfolgt weder mit Hydroxyl- noch mit Chlorid-Ionen. Der wesentliche Unterschied zum Verhalten auf der Hydroxylform liegt darin, daß keine quantitative Elution mit Salpetersäure oder Ammoniak gelingt, selbst wenn letzteres in erheblichem mengenmäßigen Überschuß und in 25%iger Lösung angewandt wird. Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn der auf der Hydroxylform festgehaltene Komplex zuerst mit Salzsäure und anschließend mit Salpetersäure behandelt wird.

Auch auf der *Acetatform* des Harzes erfolgt die Bindung des Komplexes in seiner charakteristischen Eigenfarbe. Bei Übergabe von 2 n Salzsäure verbreitert sich die Zone deutlich. Geringe Anteile, die mit einer Tüpfelreaktion einwandfrei zu erfassen sind, werden eluiert.

Weitere Untersuchungen an stark und schwach basischen Anionenaustauschern zeigten auf dem stark basischen Dowex 2 die gleichen Reaktionen des $[PtCl_6]^{--}$-Komplexes wie auf Permutit ES.

Auf dem Anionenaustauscher Dowex 1, dessen Basizität stärker als die von Dowex 2 und Permutit ES ist, erfolgt eine wesentlich stärkere Bindung des Komplexes. Eine Elution ließ sich weder mit n Natronlauge noch mit 2 n Salzsäure noch mit 2,5 n Salpetersäure noch mit 2 n Schwefelsäure erreichen.

Auf der Hydroxylform des großporigen Austauschers Amberlite XE98 konnte ebenfalls die Bindung des Komplexes in seiner Eigenfarbe beobachtet werden. Bei diesem Austauscher konnte ein Teil des Platins mit 2,5 n Salpetersäure eluiert werden.

Versuche mit schwach basischen Austauschern werden dadurch weitgehend erschwert, daß durch die Behandlung des Harzes mit 2,5 n Salpetersäure eine Zersetzung eintritt. Jedoch wird der Komplex auf der Chloridform von Amberlite IRA-4B und Duolite A7 in seiner Eigenfarbe deutlich sichtbar festgehalten.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei der Benutzung von Permutit ES in der Hydroxylform bewirken die durch den Austauscher in Freiheit gesetzten Hydroxyl-Ionen die gleichen chemischen Reaktionen, die bei Zugabe von Alkalihydroxyden zu den gelösten Komplexen vor sich gehen. Dabei macht sich die unterschiedliche Beständigkeit der Komplexe durch den Grad der Hydrolyse bemerkbar. Dementsprechend fallen auf dem Austauscher Ruthenium

und Rhodium als Hydroxyde aus. Palladium, Iridium und Platin sind als Chlorokomplexe auf dem Austauscher beständig, jedoch in unterschiedlichem Grade. Palladium läßt sich mit Hydroxyl-Ionen eluieren. Iridium wird unter ihrer Einwirkung reduziert. Platin geht in einen partiellen Hydroxokomplex über, wird aber auf dem Austauscher festgehalten.

Auf der Chloridform des Harzes liegt ein viel festerer Bindungszustand der Chlorokomplexe vor. Eine Elution erfolgt fast ausschließlich nur mit starken Mineralsäuren unter Anwendung relativ großer Flüssigkeitsmengen. Die Affinität des Austauschers zu den für die Elution benutzten Anionen übersteigt die zum Hydroxyl-Ion um ein Vielfaches.

Eine ausnahmslos schwächere Bindung der Chlorokomplexe wird dagegen auf dem Austauscher in der Acetatform beobachtet.

II. Trennungen von Zweistoffsystemen der Platinmetalle.

Die größten Unterschiede im Verhalten der Chlorokomplexe ergeben sich eindeutig auf dem Austauscher in der Hydroxylform, so daß diese für die Trennungen besonders geeignet ist.

A. Die Trennung des Palladiums vom Platin.

Bei der Trennung des Palladiums vom Platin läßt sich der $[PdCl_4]^{--}$-Komplex mit n Natronlauge vom Austauscher eluieren, während gleichzeitig der $[PtCl_6]^{--}$-Komplex in einen partiellen Hydroxokomplex übergeht, jedoch auf dem Austauscher bleibt. Letzterer läßt sich von der Hydroxylform quantitativ mit Salpetersäure entfernen.

Werte der Trennungen:

mg Pd angewandt	mg Pd gefunden	mg Pt angewandt	mg Pt gefunden
61,2	61,1	50,3	50,6
55,2	55,6	50,3	50,5
56,7	56,8	30,0	30,1
56,7	56,8	30,0	30,2

Die getrennten Metalle *Platin* und *Palladium* wurden nach der von Feigl[4] gegebenen Vorschrift getüpfelt. Dabei war bei keiner der durchgeführten Trennungen neben dem Palladium Platin und neben dem Platin Palladium nachweisbar. Legt man die angeführten Empfindlichkeitsgrenzen zugrunde, so ergibt sich, daß die Verunreinigung des Palladiums mit Platin unter 0,5% liegen muß. Für den Nachweis von Palladium im Platin ergeben sich als Höchstmaß der Verunreinigung 0,8%. Die spektralanalytische Prüfung des vom Palladium abgetrennten Platins zeigt jedoch, daß das Platin nur noch 0,01% Palladium enthielt.

Bei Übertragung des Trennprinzips auf größere Metallmengen vergrößern sich die Mengen des Elutionsmittels und verlängert sich die Elutionsdauer erheblich. Als Ausgangsmaterial dienten in diesem Fall die

wäßrigen Lösungen der Salze Natriumhexachloro(IV)-platinat und Natriumpalladium(II)-chlorid. Da die größeren Mengen an Komplex wesentlich mehr Hydroxyl-Ionen beim Austausch in Freiheit setzen, muß eine genügende Salzsäuremenge in der Lösung vorhanden sein, um die Abscheidung von Palladium(II)-oxydhydrat zu vermeiden.

Bei diesen Trennungen wurden je 1 g beider Metalle, berechnet auf den Metallgehalt, verwendet.

Die Elution der Hauptmenge des Palladiums, in dem kein Platin mehr nachgewiesen werden konnte, gelang unter Anwendung von 750 bis 1000 ml n Natronlauge innerhalb von 24 Std. Zur Entfernung der restlichen Menge ist nochmals eine erhebliche Menge Natronlauge nötig, eine Tatsache, die die Brauchbarkeit des Verfahrens einschränkt.

Durchführung der Trennung. Die Lösung der Chlorkomplexe beider Metalle, die ein Gesamtvolumen von 10–20 ml einnimmt, wird mit einer Geschwindigkeit von 15–20 Tr. min über das vorbereitete Harz gegeben. Wenn die Lösung bis zum oberen Rand des Harzes abgelaufen ist, wird mit 30 ml dest. Wasser nachgespült. Dann wird das Palladium mit 250–300 ml n Natronlauge bei der angegebenen Tropfgeschwindigkeit eluiert. Anschließend wird mit 50 ml dest. Wasser nachgespült. Der Inhalt des Becherglases wird durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen (etwa 200 ml) gebracht, wenn das Palladium nach schwachem Ansäuern nach Wunder und Thüringer mit Dimethylglyoxim gefällt wird[27], oder auf etwa 50 ml, wenn es nach einer Reduktionsmethode bestimmt wird[2, 21].

Zur Elution des Platins vom Austauscher wird dieser mit 300 ml 2,5 n Salpetersäure behandelt (12–14 Tr. min). Das Harz wird wieder mit 30–50 ml Wasser gespült und das gesamte Eluat bis auf wenige ml eingedampft. Das Platin kann entweder als Ammoniumhexachloroplatinat gefällt[26] oder mit einer Reduktionsmethode bestimmt werden[11, 14, 19].

Nach dieser Methode wurden insgesamt bis zu 120 mg beider Metalle getrennt.

Die Trennung der größeren Mengen Platin und Palladium wurde in einer großen Glassäule vorgenommen[1] (Abb. 1, S. 343). Verwendet wurden 50 g Permutit ES in der Hydroxylform. Die gewogenen Mengen der Salze wurden in 50–75 ml dest. Wasser gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 30 Tr. min über das Harz gegeben.

Die Arbeitsvorschrift glich sonst in ihren Einzelheiten derjenigen, wie sie für die Arbeit mit kleineren Mengen beschrieben ist.

B. Die Trennung des Iridiums vom Platin.

Die Trennung des Iridiums vom Platin läßt sich nur nach der Reduktion des Iridiums von der vier- zur dreiwertigen Stufe durchführen, da beide Chlorokomplexe in der vierwertigen Form von der Hydroxylform des Austauschers mit 2,5 n Salpetersäure eluiert werden können. Die Elution des Iridium(III)-oxalatokomplexes erfolgt am besten mit Natronlauge, da bei der Elution mit Salzsäure geringe Mengen des Platins vom Austauscher mit abgelöst werden. Außerdem gelingt die Entfernung des Platins von der Chloridform des Harzes, die bei der Elution mit Salzsäure entsteht, nicht quantitativ. Es empfiehlt sich also auch hier der Wechsel zwischen Hydroxyl- und Nitratform des Austauschers.

Durchführung der Trennung. Die ganz schwach salzsaure Lösung beider Metalle, die ein Gesamtvolumen von 20 ml einnimmt, wird in der Siedehitze mit einem geringen Überschuß Natriumoxalat reduziert. Nach dem Erkalten wird diese Lösung mit einer Geschwindigkeit von 15–20 Tr./min über den Austauscher gegeben. Anschließend erfolgt die Elution des Iridiums mit 250 ml n Natronlauge. Das Eluat wird auf etwa 50 ml eingedampft und das Iridium nach der Methode von Hillebrand u. Lundell[10] bestimmt.

Die Elution und Bestimmung des Platins erfolgt wie unter *A.* beschrieben.

mg Ir angewandt	mg Ir gefunden	mg Pt angewandt	mg Pt gefunden
32,6	32,4	30,0	30,1
32,6	32,5	30,0	30,1
10,4	10,6	30,0	30,2
20,8	20,9	60,0	59,8

Die Prüfung von *Platin* und *Iridium* nebeneinander wurde nach Wölbling[25] durchgeführt. Aus seinen Empfindlichkeitsangaben ergibt sich, daß das Iridium mit höchstens 0,1% Platin verunreinigt sein kann. Die nach Lecoq de Boisbaudran[5] durchgeführte Prüfung des Platins auf eine Verunreinigung mit Iridium verlief in allen Fällen negativ.

C. Die Trennung des Rhodiums vom Platin.

Da sich aus dem $[RhCl_6]^{3-}$-Komplex bei der Berührung mit Hydroxyl-Ionen das Hydroxyd ausscheidet und dieses im Überschuß von Natronlauge vom Austauscher eluiert werden kann, ist auch hier wieder die Trennmöglichkeit vom Platin durch den Wechsel zwischen Hydroxyl- und Nitratform gegeben.

mg Rh angewandt	mg Rh gefunden	mg Pt angewandt	mg Pt gefunden
32,2	32,2	30,0	29,9
32,2	32,4	30,0	30,3
32,2	32,4	30,0	30,2
43,4	43,6	60,0	59,7

Durchführung der Trennung. Die schwach salzsaure Lösung der Chlorokomplexe beider Metalle mit einem Gesamtvolumen von etwa 20 ml wird mit einer Geschwindigkeit von 70 Tr./min über das vorbereitete Harz gegeben. Wenn die Lösung bis zum oberen Harzrand abgelaufen ist, wird mit einer Geschwindigkeit von 25 Tr./min das gefällte Rhodiumhydroxyd mit n Natronlauge vom Austauscher entfernt. Man eluiert bis zur Farblosigkeit der ausfließenden Lösung, wozu bei den angewandten Mengen höchstens 200–250 ml erforderlich sind. Die Lösung wird auf ungefähr 50 ml eingedampft, wobei meist das Hydroxyd ausfällt. Man gibt bis zur schwach sauren Reaktion, d. h. bis zum Auftreten einer bleibenden himbeerroten Färbung Salzsäure zu der Lösung, wobei das Hydroxyd wieder völlig in Lösung geht. Die quantitative Bestimmung des Rhodiums kann durch Reduktion erfolgen[28, 2].

Die Elution und Bestimmung des Platins erfolgt wie unter *A.* beschrieben.

Die nach WICHERS[23] durchgeführte Prüfung von Rhodium und Platin entbehrt einer genauen Zahlenangabe. Es wird lediglich angegeben, daß sich nur noch winzige Mengen Platin neben Rhodium feststellen lassen. Die bei den ausgeführten Analysen gemachten Prüfungen verliefen negativ.

D. Die Trennung des Rhodiums vom Iridium.

Eine quantitative Trennung des Rhodiums vom Iridium ist auf diesem Wege nicht zu erreichen. Auf der Hydroxylform von Permutit ES wird das Iridium als Chlorokomplex gehalten, das Rhodium als Hydroxyd gefällt. Bei der anschließenden Behandlung mit Natronlauge wird das Rhodium wohl vom Austauscher gelöst, gleichzeitig tritt jedoch eine Reduktion des Iridiums ein, wobei geringe Mengen vom Austauscher entfernt werden. Es wird auf diese Weise ein mit Iridium verunreinigtes Rhodium erhalten. Durch Elution des Rhodiums mit n Essigsäure wird es nicht quantitativ entfernt. Das mit Salpetersäure eluierte Iridium ist nicht frei von Rhodium.

III. Die Trennungen des Platins von den Verunreinigungen Eisen, Kupfer und Nickel.

Die Metalle Eisen, Kupfer und Nickel treten an fast allen Fundstätten des Platins als ständige Begleiter auf. Es gibt eine beträchtliche Anzahl analytischer Methoden, die sich mit der Abtrennung der Beimetalle beschäftigen. Obwohl jede dieser Methoden auf anderen Voraussetzungen beruht, ist keine befriedigend. In den meisten Fällen ist eine Wiederauflösung der Fällung mit anschließender Wiederholung des ganzen Vorganges erforderlich. Eine besondere analytische Schwierigkeit liegt in der Abtrennung des Kupfers vom Platin.

Da der Chlorokomplex des Platins anionischen Charakter hat, ist die Abtrennung von den Verunreinigungen Kupfer, Eisen und Nickel, die als Kationen vorliegen, mit Hilfe von Ionenaustauschern ohne weiteres möglich.

Wird ein stark saurer Kationenaustauscher, wie z. B. Permutit RS, verwendet, so werden die kationischen Verunreinigungen quantitativ festgehalten und der anionische Chlorokomplex des Platins erscheint im Filtrat.

Andererseits kann auch ein stark basischer Anionenaustauscher angewandt werden. Dieser ist von Vorteil, wenn die Menge an Platinmetall im Verhältnis zur Menge an Verunreinigungen gering ist. Da durch die Aufschlußverfahren die Beimetalle als Chloride vorliegen, ist es zweckmäßig, von vornherein die Chloridform des Austauschers anzuwenden. Die Elution des Platins und Iridiums von der Chloridform gelingt dagegen nicht quantitativ. Da die Kapazität des Austauschers für die Chlorokomplexe der Platinmetalle sehr erheblich ist, ist die Möglichkeit gegeben, das Harz nach weitgehender Beladung vorsichtig zu veraschen.

Bei den durchgeführten Trennungen wurden die vereinigten Lösungen, die 1. Platin-Nickel, 2. Platin-Kupfer und 3. Platin-Eisen enthielten, über den Anionenaustauscher in der Chloridform gegeben. Nach Nachwaschen der Säule mit 150 ml dest. Wasser wurden die Verunreinigungen nach bekannten Methoden im Filtrat bestimmt.

Analysenergebnisse:

Metall	mg angewandt	mg gefunden
Nickel	67,2	67,2
	67,2	67,2
Eisen	69,5	70,0
	69,5	69,7
Kupfer	62,2	62,2
	62,2	62,2

Die vorliegende Arbeit wurde im Technisch-chemischen und Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg durchgeführt. Herrn Prof. J. D'Ans gilt für freundliche Unterstützung unser herzlichster Dank. Für das uns zur Verfügung gestellte Material danken wir den Firmen Heraeus, Hanau, und Permutit AG, Berlin-Wilmersdorf. Ein Auszug aus dieser Arbeit wurde auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Berlin, April 1954, vorgetragen.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Literatur.

[1] D'Ans, J., E. Blasius, H. Guzatis u. U. Wachtel: Chemiker-Ztg. **76**, 811 (1952); vgl. diese Z. **140**, 52 (1953). — [2] Berl, E.: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. 2, Tl. 2, S. 1558, 1564; Berlin 1932. — [3] Daller, W.: Diese Z. **103**, 87 (1935). — [4] Feigl, F.: Qual. Analyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen, S. 210; Leipzig 1938. — [5] Fresenius, W., u. G. Jander: Handb. d. anal. Chemie, Bd. VIII b, β Tl. 2, S. 113; Berlin 1951. — [6] Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie, System-Nr. **65**, S. 281, 8. Aufl. 1942. — [7] Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie, Syst.-Nr. **67**, S. 67, 8. Aufl. 1939. — [8] Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie, Syst.-Nr. **68**, Tl. C., S. 77, 8. Aufl. 1939. — [9] Grube, G., u. E. Kesting: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 948 (1933). — [10] Hillebrand, W. F., u. G. E. F. Lundell: Applied Inorg. Anal. S. 280; New York 1950. — [11] Krauss, F., u. H. Deneke: Diese Z. **67**, 86 (1925). — [12] Krauss, F., u. H. Kükenthal: Z. anorg. allg. Chem. **132**, 315 (1924). — [13] Meyer, J., u. M. Kawczyk: Z. anorg. allg. Chem. **228**, 299 (1936). — [14] Müller, E., u. F. Müller: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 493 (1924). — [15] Mylius, F., u. A. Mazzucchelli: Z. anorg. allg. Chem. **89**, 14 (1914). — [16] Negwer, M.: Diss. Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg 1954, unveröff. — [17] McNevin, W. M., u. W. B. Crummet: Analyt. Chemistry **25**, 1628 (1953). — [18] Paal, C., u. C. Amberger: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1393 (1905). — [19] Sieverts, A., u. H. Brüning: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 113 (1931). — [20] Sussman, S., F. C. Nachod u. W. Wood: Ind. Eng. Chem. **37**, 618 (1945). — [21] Treadwell, F. P.: Lehrb. d. anal. Chemie, Bd. 2, S. 232; Wien 1941. — [22] Vogt, W.: Chemie-Ing.-Techn. **23**, 580 (1951). — [23] Wichers, E.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1818 (1924); vgl. diese Z. **66**, 284 (1925). — [24] Wöhler, L., u. J. König: Z. anorg. allg. Chem. **46**, 323 (1905). — [25] Wölbling, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 773 (1934). — [26] Wogrinz, A.: Anal. Chemie d. Edelmetalle, S. 107; Stuttgart 1936. — [27] Wunder, M., u. V. Thüringer: Diese Z. **52**, 101 (1913). — [28] Wunder, M., u. V. Thüringer: Diese Z. **52**, 660 (1913).

Dr.-Ing. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg, Hardenbergstr. 34.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Zink und Blei.

Von

GEORG DENK und JOHANN ALT.

(Eingegangen am 8. April 1954.)

Im Rahmen von Untersuchungen über die alkalimetrische Titration von Metallsalzen[2] wurde geprüft, ob die Umsetzung von Zink- und Bleisalzen mit NaOH-Lösung für eine einfache und schnelle maßanalytische Bestimmung dieser Metalle geeignet ist. Die Titration von Zinksalzen mit Natronlauge wurde unter anderem von COETZEE[1] beschrieben, der überraschend gute Beleganalysen mit einem Fehler von nur 0,1% anführt. Demgegenüber fanden wir, daß die Fehler wie bei allen anderen derartigen „Hydrolysetitrationen" hier ebenfalls etwa 0,5—1% betragen. Die Genauigkeit hängt ab vom Volumen, von der Menge des Metalls und von der Konzentration der Anionen. Bleisalze können nach HAYEK[3] unter Zusatz von Kaliumrhodanid potentiometrisch titriert werden. Wir haben sie ebenfalls bei Gegenwart von Rhodanid, jedoch mit Hilfe eines Indicators bestimmt.

1. Bestimmung von Zink.

Wie bei den früher beschriebenen Titrationen wurde auch hier die Lösung des Salzes zum Sieden erhitzt und dann mit Natronlauge bis zum Umschlag von Kresolphthalein versetzt. Bei Zinkchlorid und -nitrat erfolgt dieser Umschlag, wenn das gesamte Metall als Hydroxyd ausgefällt ist, bei Zinksulfat jedoch schon wesentlich früher und wenig scharf. Offensichtlich macht sich hier die Bildung des basischen Salzes $ZnSO_4 \cdot 3\,Zn(OH)_2$ bemerkbar; jedoch ist diese Verbindung nicht so stabil, daß man ihre Ausfällung als Endpunkt der Titration nehmen könnte, wie das beim analog zusammengesetzten basischen Kupfer- und Cadmiumsulfat möglich ist. Sie setzt sich vielmehr mit der geringen Menge überschüssiger Natronlauge — der p_H-Wert beträgt 8 bis 9 — um zu $Zn(OH)_2$, wodurch die alkalische Farbe des Indicators wieder verschwindet. Man kann dann weiter titrieren bis zur abermaligen Rotfärbung, die beim Kochen wieder verschwindet und erhält so schließlich praktisch reines Zinkhydroxyd. Titriert man mit 0,1 n Natronlauge, dann muß man meist etwa 8—10mal zum Sieden erhitzen und jedesmal wieder Lauge bis zum Umschlag zugeben, wodurch die Titration sehr verzögert wird. Etwas günstiger ist es, wenn man 0,3 n NaOH-Lösung

verwendet und eine weitere kleine Verbesserung erreicht man durch Zugabe von NaCl. Man muß dann gegen Ende der Titration etwa 5mal zum Sieden erhitzen und wieder Natronlauge bis zur abermaligen Rotfärbung zugeben. Die Bestimmung ist erst dann beendet, wenn die Färbung des Indicators beim Aufkochen bestehen bleibt.

Tabelle 1. *Titration von $ZnSO_4$ mit 0,3 n Natronlauge.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Zn gegeben	mg Zn gefunden	mittlerer Fehler in %
1	50	—	31,4	31,3; 31,7	+0,32
2	60	—	47,1	47,4; 47,6	+ 0,84
3	50	—	62,8	62,9; 63,4	+ 0,64
4	70	—	157,0	157,0; 157,7	+ 0,32
5	25	—	47,1	47,5	+ 0,84
6	110	—	47,1	47,8	+ 1,49
7	160	—	47,1	48,8	+ 3,56
8	50	0,1 m Na_2SO_4	62,8	62,4; 63,2	± 0,00
9	60	0,3 m Na_2SO_4	62,8	62,9; 62,8	+ 0,16
10	60	1 m Na_2SO_4	62,8	63,4; 63,1	+ 0,80

In Tab. 1 sind einige Titrationen von Zinksulfatlösungen mit 0,3 n Natronlauge wiedergegeben. Bei Mengen von 30—150 mg Zn sind die Fehler kleiner als 1% (Nr. 1—4). Schwankungen gleichen sich durch Parallelbestimmungen oft weitgehend aus. Das Volumen soll nach der Titration 50—70 ml betragen, da bei größerer Flüssigkeitsmenge die Werte deutlich zu hoch werden (Nr. 6—7). Zusätzliche Sulfat-Ionen, z. B. in Form von Alkalisulfat, stören bis zu einer Konzentration von 1 m nicht (Nr. 8—10). Liegen saure Lösungen vor, so wird erst in einer besonderen Probe durch Titration gegen Methylrot bei Zimmertemperatur die freie Säure erfaßt und dann in einer anderen in der Hitze gegen Kresolphthalein freie Säure plus Zink ermittelt.

Die Versuche der Tab. 2 zeigen, daß auch Zinkchlorid auf diese Weise und zwar am besten mit 0,3 n Natronlauge titriert werden kann. Nach dem Umschlag ist meist nur einmaliges Aufkochen notwendig, mit einem Tropfen Natronlauge bleibt die Lösung dann endgültig rot. Das Volumen soll nach der Titration ebenfalls 50—70 ml betragen. Wenn die Konzentration zusätzlicher Cl^--Ionen in Form von Salzsäure, Alkali- oder Erdalkalichloriden 1 n übersteigt, machen sich Störungen bemerkbar (Nr. 19—21). Bei der Bestimmung von Zinknitrat, die analog durchgeführt wird, empfiehlt es sich, einige Tropfen mehr Indicatorlösung zu verwenden. Das Volumen kann dabei zwischen 50 und 100 ml schwanken.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Zinksalzen starker Säuren. Die Lösung, die etwa 30—150 mg Zink enthalten kann, wird so weit verdünnt, daß ihr Volumen nach der Titration ungefähr 50—70 ml beträgt. Man erhitzt zum Sieden und gibt 6 Tr. einer 0,04%igen alkoholischen Lösung von o-Kresolphthalein hinzu. Dann

wird je nach Menge mit 0,1—0,3 n Natronlauge titriert. Bei $ZnSO_4$ empfiehlt es sich, immer 0,3 n Natronlauge zu verwenden und außerdem 3 g NaCl zuzugeben. Nach dem Umschlag wird noch einmal kurz aufgekocht. Dabei verschwindet die Rotfärbung des Indicators meist wieder. Es wird dann weiter NaOH-Lösung bis zum abermaligen Umschlag hinzugegeben, wieder aufgekocht und dieses Verfahren unter Umständen noch mehrmals wiederholt, bis die Rotfärbung bestehen bleibt.

Tabelle 2. *Titration von $ZnCl_2$-Lösung mit 0,3 n Natronlauge.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Zn gegeben	mg Zn gefunden	mittlerer Fehler in %
11	60	—	36,0	35,9; 35,7	—0,55
12	60	—	54,0	53,8; 53,9	—0,28
13	50	—	72,0	72,0; 71,6	—0,28
14	70	—	90,0	89,3; 89,5	—0,66
15	50	—	180,0	178,6; 179,0	—0,66
16	25	—	54,0	54,0	±0,00
17	100	—	54,0	54,6	+1,12
18	150	—	54,0	55,5	+2,90
19	60	0,3 n NaCl	54,0	53,6	—0,74
20	60	1,0 n NaCl	54,0	53,6	—0,74
21	60	2,0 n NaCl	54,0	53,3	—1,30

Besonders bei Zinksulfatlösungen muß recht oft, manchmal 5—8mal, zum Sieden erhitzt werden. Liegen saure Lösungen vor, so wird erst die freie Säure bei Zimmertemperatur gegen Methylrot ermittelt und dann in einem anderen Teil bei Siedetemperatur der Verbrauch an Natronlauge gegen Kresolphthalein bestimmt. Zusätzliche Sulfat-, Chlorid- oder Nitrat-Ionen, z. B. in Form von Alkalisalzen, stören, wenn ihre Konzentration größer als 1 m ist.

1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 3,269 mg Zn.

2. Bestimmung von Blei.

Die Untersuchungen von HAYEK[3] zeigten, daß man bei der potentiometrischen Titration von Bleinitratlösung mit Natronlauge nur bei Zugabe von Rhodanid einen für analytische Anforderungen ausreichend großen und scharfen p_H-Sprung erhält. Es bildet sich dann das unlösliche basische Salz $Pb(SCN)_2 \cdot Pb(OH)_2$. Auch bei der Titration gegen Kresolphthalein tritt nur bei Anwesenheit von Rhodanid ein scharfer Farbumschlag auf. Bei den Versuchen der Tab. 3 (S. 360) wurde 0,3 n Natronlauge verwendet; mit 0,1 n wird der Umschlag etwas weniger scharf. Die Lösung des Bleisalzes wird nach Zusatz von ½—1 g Kaliumrhodanid zum Sieden erhitzt und dann langsam NaOH-Lösung zugegeben. Titriert man wie bei den anderen Metallen in der Hitze zu Ende, so liegen die Werte meist um 1—2% zu hoch. Man fügt deswegen die Hauptmenge der Lauge in der Hitze zu, kühlt dann auf Zimmertemperatur ab und titriert weiter bis zum Umschlag nach Rot. Die Menge an Blei kann 0,2—0,8 g betragen, das Volumen nach der Titration nicht mehr als 70 ml.

Zur Ermittlung von freier Säure muß das Blei als Sulfat ausgefällt werden. Ein Teil der Lösung wird gegen Kresolphthalein titriert, wobei

freie Säure plus Blei erfaßt werden. Zu einem anderen Teil gibt man 0,5 –1 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in möglichst wenig Wasser gelöst und bestimmt, ohne vom ausgeschiedenen $PbSO_4$ zu filtrieren, bei Zimmertemperatur den Laugenverbrauch gegen Methylrot. Die Konzentration an NO_3^--Ionen darf nicht über 0,3 n sein.

Tabelle 3. *Titration von Bleinitratlösung mit 0,3 n Natronlauge.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Pb gegeben	mg Pb gefunden	Fehler in %
22	40	—	250,4	250,1	— 0,12
23	60	—	300,5	299,5	— 0,33
24	60	—	400,7	398,7	— 0,50
25	70	—	500,9	498,0	— 0,58
26	50	—	801,5	794,8	— 0,91
27	60	—	1001,8	987,1	— 1,47
28	50	0,3 n HNO_3	400,7	398,8	— 0,48
29	50	0,6 n HNO_3	400,7	406,5	+ 1,45

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Bleinitrat. Die Lösung, die 0,2—0,8 g Pb enthalten soll, wird so stark verdünnt, daß ihr Volumen nach der Titration nicht wesentlich mehr als 70 ml beträgt. Je nach der Menge an Blei gibt man 0,5—1 g Kaliumrhodanid und 6 Tr. einer 0,04%igen Lösung von o-Kresolphthalein als Indicator hinzu, erhitzt zum Sieden, fällt die Hauptmenge des Bleis mit 0,1—0,3 n Natronlauge aus, kühlt auf Zimmertemperatur ab und titriert nun bis zum Umschlag des Indicators. Liegen saure Lösungen vor, so wird in einem Teil nach der oben beschriebenen Methode der Verbrauch an NaOH-Lösung gegen Kresolphthalein ermittelt. Zu einem anderen Teil gibt man 0,5—1 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in wenig Wasser gelöst und titriert, ohne vom ausgeschiedenen Bleisulfat abzufiltrieren, bei Zimmertemperatur gegen Methylrot. Übersteigt die Konzentration an zusätzlichen Nitrat-Ionen, in Form von Alkalinitraten oder freier Salpetersäure 0,3 n, so werden die Fehler größer als 1%.

1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 20,721 mg Pb.

Zusammenfassung.

Zink- und Bleisalze starker Säuren können gegen Kresolphthalein als Indicator alkalimetrisch titriert werden. Der Umschlag tritt bei Zinksalzen erst ein, wenn das gesamte Metall als Hydroxyd ausgefällt ist, bei Bleisalzen, wenn nach Zusatz von Rhodanid das gesamte Blei in das basische Salz $Pb(SCN)_2 \cdot Pb(OH)_2$ überführt ist. Wie bei den früher beschriebenen alkalimetrischen Titrationen von Cd, Cu, Hg, Ni, Ba, Sr und Ca schon betont wurde, liegt der Vorteil dieser Bestimmungsmethode nicht in der Genauigkeit, sondern in der Schnelligkeit und Einfachheit der Durchführung.

Literatur.

[1] Coetzee, F. J.: J. chem. Soc. (London) **1951**, 2098; vgl. diese Z. **135**, 419 (1952). — [2] Denk, G.: Diese Z. **136**, 336 (1952); **137**, 99 (1952); **140**, 103 (1953). — [3] Hayek, E.: Mh. Chem. **65**, 233 (1935); vgl. diese Z. **103**, 202 (1935).

Dozent Dr. G. Denk, Karlsruhe, Englerstraße 11.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Wilhelm Prodinger: *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse*. 3. umgearbeitete Auflage. Die chemische Analyse Bd. 37, herausgegeben von W. Fischer. XV, 232 Seiten mit 3 Abbildungen und 9 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954. Preis geheftet DM 32.—, Ganzleinen DM 34.—

Das für jeden analytisch arbeitenden Chemiker überaus wichtige Werk liegt nunmehr in 3., völlig umgearbeiteter Auflage vor[1], wobei der allgemeine Teil stark gekürzt, der spezielle Teil um folgende Reagenzien vermehrt wurde: Dipikrylamin, Natriumtetraphenylborat, Neokupferron, N-Benzoylphenylhydroxylamin, Oxin, p-Oxyphenylarsinsäure, Atoxyl, Mandelsäure und Brommandelsäure, m-Kresoxyessigsäure, p-Aminoacetophenon, Triphenylzinnchlorid und Tetraphenylarsoniumchlorid. Auf die Besprechung von Dithizon wurde verzichtet, dahingegen wurde die Zahl der praktischen Beispiele aus verschiedenen analytischen Gebieten stark erhöht. Infolge der übersichtlichen Darstellung und der guten Ausstattung wird die Neuauflage schnell weite Verbreitung finden. A. Gehring.

Chromatographie. *Die Kationen Ag^+, Pb^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++} und Co^{++}* können, nach G. Venturello und Anna M. Ghe[2] papierchromatographisch nebeneinander nachgewiesen werden, wenn man mit Dithizon imprägniertes Papier verwendet. Die Empfindlichkeit dieser Methode erreicht die Größenordnung von 0,01—0,05 μg. Die Durchführung erfolgt nach der Vorschrift von R. J. Williams und H. M. Kirby[3]. Es lassen sich so etwa 30 Chromatogramme auf einmal ausführen. Whatman-Papier Nr. 4 (10 cm breit, 45 cm lang) wird zusammengerollt, in einem Becherglas in eine Lösung von 1,5‰ Dithizon in Aceton bei Raumtemperatur 7 Std lang getaucht. Man trocknet an der Luft unter einer Glasglocke und schneidet dann 1,3 cm breite Streifen. Die besten Ergebnisse erhält man bei Benutzung eines Gemisches von 20% Phenol in Wasser. Die obere Schicht hat einen p_H-Wert von 5,40, die untere von 4,57. Die Entwicklung dauert etwa 2—3 Std bei einem Laufweg von rund 25 cm und einer Temperatur von 20±2° C. Die Trennung der Kationen ist an der Ausbildung von Streifen erkennbar, die die charakteristische Färbungen der Dithizonverbindungen zeigen. H. Freytag.

Beryllium läßt sich nach C. L. Rao und J. Shankar[4] von Aluminium und Eisen *papierchromatographisch* trennen, wenn in üblicher Weise nach dem Absinkverfahren mit einem Gemisch aus Methyläthylketon und konz. Salzsäure im Verhältnis 85:15 bei 21° C entwickelt wird. Eisen wandert mit der Lösungsmittelfront. Der R_f-Wert vom Aluminium liegt je nach Konzentration zwischen 0,12 und 0,44, von Be entsprechend bei 0,26 bzw. 0,58 (wenn 240 bzw. 350 μg vorliegen). Identifiziert wird mit der Quarzlampe nach Besprühen mit Oxinlösung. Ca und

[1] Besprechungen der 1. und 2. Aufl. vgl. diese Z. **110**, 205 (1937); **117**, 68 (1939).

[2] Ann. Chimica **43**, 267—272 (1953). Univ. Bologna (Italien).

[3] Science **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 491—492 (1953). Atom. Energy Comm., Bombay (Indien) bzw. Post Office Engineer. Deptm., Birmingham (England).

Mg stören, Phosphat dagegen nicht. Innerhalb der Grenzverhältnisse 12 μg Be und 240 μg Al bzw. 350 μg Be und 12 μg Al sind vollständige Trennungen erzielbar.
K. Cruse.

Zur schnellen papierchromatographischen Identifizierung und Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Carbonylverbindungen schlagen V. Sýkora und Ž. Procházka[1] folgendes Vorgehen vor: Auf Whatman-Papier Nr. 1 oder 4 bringt man die Chloroformlösung der Dinitrophenylhydrazone (3–20 μg), zieht das Papier nach dem Trocknen schnell durch eine Mischung von 4 Teilen Petroleum (Kp 200 bis 220° C) und 4 Teilen Petroläther (Kp bis 45° C), drückt den Überschuß dieser festen Phase zwischen Filtrierpapier ab und entwickelt mit 80%igem Äthanol oder 65%igem n-Propanol. — Dabei erhält man für die Dinitrophenylhydrazone von *Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Isobutyraldehyd, Methyläthylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2, 2-Dimethylcyclohexanon* und *Carvomenthon* folgende R_f-Werte (erste Zahl für Äthanol, zweite Zahl für n-Propanol): 0,60, 0,84; 0,56; 0,42; 0,32; 0,31, 0,70; 0,29, 0,67; 0,23; 0,15; 0,13, 0,49. Die Flecke sind meist mit freiem Auge sichtbar. In Zweifelsfällen, bei nahe beieinanderliegenden R_f-Werten kann Besprühen mit Lauge infolge Farbvertiefung Erfolg haben. Auch Beobachtung der getrockneten Chromatogramme im UV-Licht bewährt sich.

Das papierchromatographische Verhalten der Flavine kann nach W. Forter und P. Karrer[2] zu ihrer Unterscheidung ausgewertet werden. Bei Verwendung von Butanol-Ameisensäure-Wasser (77:10:13) als Lösungsmittel auf Whatman-Papier Nr. 1 sind die R_f-Werte um so niedriger, je mehr Hydroxylgruppen das Flavin enthält und je weniger Alkylgruppen in ihm vorkommen, was durch Erhöhung der Löslichkeit des Pigments in Wasser und Verminderung der Löslichkeit im organischen Lösungsmittel bedingt ist. Es ergeben sich Schwankungen der R_f-Werte von 0,056–0,314. Die stereochemische Verschiedenheit der Zuckerreste hat keinen großen Einfluß.

Die Erkennung der Pteroylglutaminsäure nach ihrer *papierchromatographischen Trennung* von anderen Pterinen stößt auf Schwierigkeiten, da die Pteroylglutaminsäure im ultravioletten Licht nicht fluoresciert. — J. Komenda[3] schlägt deshalb vor, die Säure mit Ti^{III}-Salz zu p-Aminobenzoylglutaminsäure zu reduzieren[4] und diese colorimetrisch zu bestimmen. Überschüssiges Titan(III)-salz entfernt man durch Oxydation an der Luft. — *Arbeitsvorschrift.* Man besprüht das entwickelte und getrocknete Chromatogramm mit der Ti^{III}-Lösung bis es feucht ist und trocknet dann 24 Std frei an der Luft. Darauf überzeugt man sich durch Methylenblau (das nicht entfärbt werden darf) an einer freien Stelle des Papiers von der vollständigen Oxydation des Titans. Man besprüht mit 0,2%iger Natriumnitritlösung in 0,1 n Salzsäure (diese Lösung ist 2 Tage haltbar) und trocknet teilweise in heißem Luftstrom. Beim folgenden Besprühen mit 0,2%iger α-Naphthylaminlösung in Äthanol treten an den Stellen, wo die Pteroylglutaminsäure war, rote Flecken auf. Bei Kupplung mit 0,2%iger äthanolischer N-α-Naphthylendiaminlösung an Stelle von α-Naphthylamin sind die Flecke violett[5]. Etwa im Chromatogramm vorhandene Amine bestimmt man vor der Reduktion mit Ti^{III} in einer getrennten Probe. Die übrigen Pterine werden vor der genannten Behandlung durch ihre Fluorescenz im UV-Licht nachgewiesen.
H. Kurtenacker.

[1] Chem. Listy **47**, 1674—1675 (1953) [Tschechisch]. Akad. Wissensch., Prag.
[2] Helv. chim. Acta **36**, 1530—1531 (1953). Univ. Zürich.
[3] Chem. Listy **47**, 1877—1878 (1953) [Tschechisch]. Lachema, Brünn.
[4] Hutchings, B., und E. L. R. Stokstad: J. biol. Chemistry **168**, 705 (1948).
[5] Vgl. auch Eckmann, B.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **2**, 383 (1948).

Die chromatographische Bestimmung von Nucleotiden in Suspensionsflüssigkeit bestrahlter Hefe haben E. D. Thomas, F. B. Hershey, Anne M. Abbate und J. R. Loofbourow[1] durchgeführt, weil sich gezeigt hat[2], daß unter letalen Dosen bestrahlte Hefe einen Stoff abgibt, der wachstumsfördernde Eigenschaften besitzt. Da das Suspensionsmedium dieser Hefe ein Absorptionsmaximum bei 2600 Å besitzt, lag es nahe, diese Stoffe mit Nucleosiden oder Nucleotiden in Beziehung zu bringen. Als Testsubstanz verwenden sie Saccharomyces cerevisiae (Sc), welche in Readers Nährlösung suspendiert wird. Zu 2 ml dieser Suspension werden 2 ml des Testmaterials gegeben und bei 30 – 0,5 C in einer feuchten Kammer unter dauernder Drehung bebrütet. Sterilität war gewahrt. Die Bestrahlung von Hefe erfolgte nach Loofbourow und Mitarb.[3]. Die Flüssigkeit wurde über eine Dowex 2-Säule filtriert, die einmal mit n Salzsäure und 10mal mit Wasser gewaschen war. Die zu untersuchende Lösung wurde auf p_H 8,5 eingestellt und mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min aufgetropft. Die Elution erfolgte entweder mit Butanol/Harnstoff oder Natriumcitrat-Isoamylalkohol oder 0,8 n Salzsäure in tert.-Butanol. In den Eluaten werden die Aminosäuren mit Ninhydrin und die Purine nach Hydrolyse der Nucleotide nach E. Vischer und E. Chargaff[4] bestimmt. Die R_f-Werte für eine große Zahl von Substanzen werden mitgeteilt. Durch Messung der Extinktion bei 2600 Å vor und nach Filtration durch die Dowexsäule wird festgestellt, daß 43% der bei 2600 Å absorbierten Substanzen auf der Säule zurückgehalten werden. Im ganzen werden 280 Fraktionen aufgefangen, die mit steigender Salzsäurekonzentration erscheinen. In den Eluaten kann man deutlich eine Reihe von Gipfeln feststellen, die verschiedene Extinktionen im Ultravioletten zeigen und die z. B. Nicotinsäure oder Xanthin zugeeignet werden konnten. Auch andere Stoffe wurden auf diese Weise analysiert. Die Hauptmenge der wachstumsfördernden Stoffe zeigt keine Absorption bei 260 mμ; es können deshalb keine Nucleotide sein. Auch Ribose oder Phosphat werden nicht gefunden. Eine weitere Untersuchung dieser Fraktion ist in Aussicht genommen. Ein großer Teil der Eluatfraktionen ist so klein, daß eine Untersuchung nicht möglich war. K. Hinsberg.

A. Deutsch, R. Zuckerman und M. S. Dunn[5] entwickelten eine *Apparatur zur kontinuierlichen Messung und Registrierung der Durchlässigkeit einer Flüssigkeit bei vier verschiedenen Wellenlängen* im UV-Licht. Mit ihrer Hilfe überwachten und steuerten sie die *chromatographische Trennung von Nucleinsäuren* durch Messung der Eluate und ihre automatische Zerlegung in Fraktionen bestimmter optischer Dichte. Alle Arbeitsvorgänge der chromatographischen Trennung werden elektroautomatisch gesteuert. So besorgen Magnetventile die Wahl von Art und Menge der Eluierungsflüssigkeit, ein durch Kontakteinrichtung überwachtes Sammelrohr registriert die Eluatmenge, veranlaßt die Messung der Absorption und schließlich den Abfluß des Eluats in die entsprechenden Sammelgefäße. Einstellbare Servomechanismen verstellen das Spektrometerprisma während der 20 sec währenden Meßpausen zwischen den vorgewählten Wellenlängen und sorgen in regelmäßigen Abständen für die Nacheichung des Geräts. Wegen Einzelheiten der oft sehr geistreichen Steuerungseinrichtungen und Schaltungen muß auf die Originalarbeit

[1] J. biol. Chemistry **196**, 575–582 (1952). Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA.).

[2] Loofbourow, J. R.; Biochemic. J. **41**, 119 (1947).

[3] Loofbourow, J. R., S. Oppenheim-Errera, D. G. Loofbourow und C. A. Yeats: Biochemic. J. **41**, 122 (1947).

[4] J. biol. Chemistry **176**, 715 (1948).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1763—1769 (1952). Univ. of California, Los Angeles, Calif. (USA).

verwiesen werden. Hier sei nur erwähnt, daß die allerdings umfangreiche und kostspielige Anordnung recht unterschiedliche Arbeitsprogramme zu bewältigen vermag.

A. Deutsch, R. Zuckerman und M. S. Dunn[1] berichten im Anschluß an die vorstehend referierte Arbeit über die *Reindarstellung von Nucleotiden* mit Hilfe von Chromatographie und Ultraviolettspektrometrie unter Verwendung der vollautomatischen Apparatur. *Die chromatographische Säule ist mit einem Gemisch von Dowex 2-Anionenaustauscher und Celit beschickt.* Letzteres soll den Durchfluß der Lösungen durch die Säule günstig beeinflussen. Die Höhe der Säule beträgt 130, ihr Durchmesser etwa 15 mm. - Beschrieben wird zunächst die Herstellung von reiner *Adenylsäure, Cytidylsäure, Uridylsäure und Guanylsäure* aus Handelsprodukten. Ihre Lösungen werden chromatographiert und bei der Elution mit Hilfe der Ultraviolettspektrometrie in einzelne Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen, welche die geringsten Verunreinigungen enthalten, werden im Vakuum eingedampft. Aus der Lösung des Eindampfrückstandes in einem geeigneten Lösungsmittel wird durch Zugabe lösungsvermindernder Stoffe und Kühlung die Reinsubstanz abgeschieden. Diese wird hinsichtlich ihrer Zusammensetzung durch elementaranalytische Untersuchung kontrolliert und dient zur Aufnahme der Absorptionskurven der 4 Säuren. Zur analytischen Bestimmung finden für Adenylsäure, Cytidylsäure und Uridylsäure Absorptionsmessungen bei 270 mμ, für die Kontrolle von Guanylsäure jedoch Absorptionsmessungen bei 260, 265, 270 und 280 mμ Anwendung. — Anschließend an die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten reinigten Verf. ein Gemisch von Hefenucleinsäuren des Handels durch wiederholtes Lösen in Natriumacetatlösung und Ausfällen mit Äthylalkohol, welcher 10% Chlorwasserstoff enthielt. Ein Teil der so gereinigten Nucleinsäure wurde durch 19stündiges Erhitzen mit 0,3 n Natronlauge bei 37° C hydrolisiert und das Hydrolysat unter Anwendung von Chromatographie und Ultraviolettspektrometrie analysiert. Die Arbeit enthält umfangreiche Angaben über den Gehalt der Hefenucleinsäure an Guanylsäure, Cytidylsäure, Uridylsäure und Adenylsäure.

W. Schuhknecht.

Zum chemischen Verhalten von „Ascorbigen"[2] teilt Ž. Procházka[3] mit, daß aus Weißkraut auf *chromatographischem Wege zwei stickstoffhaltige Ascorbinsäureanlagerungsverbindungen* isoliert wurden, deren Ultraviolettspektra, Farbreaktionen, Stickstoffgehalt u. ä. untersucht werden. Auch kann man im Eluat die durch Hydrolyse freigesetzte Ascorbinsäure *polarographisch* bestimmen. Nach den erhaltenen R_f-Werten und Farbreaktionen scheint es sich beim Ascorbigen um ein Indolderivat zu handeln.

H. Kurtenacker.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Deuterium. *Eine Methode zur Bestimmung von D_2O in D_2O/H_2O-Gemischen*, beruhend auf der Änderung des Widerstands eines Pt-Drahtes beschreibt R. G. Haldeman[4]. Das Verfahren stellt eine Verbesserung einer in ihren Grundzügen

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1769—1773 (1952).

[2] Über Ascorbigen vgl. P. Zuman und Ž. Procházka, Chem. Listy **47**, 357 (1953); vgl. diese Z. **141**, 443 (1954).

[3] Chem. Listy **47**, 1637—1642, 1643—1646 (1953) [Tschechisch]. Akad. Wiss., Prag.

[4] Analyt. Chemistry **25**, 787—790 (1953). Univ. & Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.

von P. Harteck[1] angegebenen und von G. R. Clemo und G. A. Swan[2] entwickelten Methode dar. Die verwendete Apparatur besteht im wesentlichen aus einer Meßzelle der in Abb. 1 gezeigten Art, in deren Innern ein 6,7 cm langer Pt-Draht von etwa 0,015 mm $\varnothing$ als Heizdraht aufgespannt ist, dessen Enden mit einer Meßbrücke verbunden werden, die eine genaue Einstellung des Brückenpotentials auf 1 Teil in 10000 erlaubt. Die Zelle wird von dem zu untersuchenden H_2O/D_2O-Dampf bei einem Druck von 15—25 mm Hg durchströmt, wobei sie durch ein Wasserbad auf 40° C gehalten wird. Dann wird der Dampfstrom durch ein Hg-Ventil unterbrochen und die eingeschlossene Probe in dem auf —78° C abgekühlten Seitenrohr ausgefroren und abgepumpt. Nach vollständiger Verdampfung der Probe wird ein Eisbad (das Eis wird aus destilliertem Wasser hergestellt) bis zur geeigneten Höhe über das Seitenrohr geschoben und die Spannung der zum Betrieb der Meßbrücke verwendeten Elemente eingeschaltet. Nach etwa 5 min kann das Brückenpotential grob eingestellt werden, nach 10 min erfolgt die genaue Einstellung und Ablesung der Galvanometerschwankungen. Als wahrer Wert wird das Mittel aus 2 Maximal- und 2 Minimalausschlägen genommen. Die die Messung beeinflussenden Faktoren wie Dampfdruck und Brückenpotential werden untersucht und die Eichung mit Proben bekannter Zusammensetzung wird beschrieben. Die Ausschläge des Galvanometers wachsen nahezu linear mit dem Gehalt des Dampfes an D_2O; die Übereinstimmung der Meßwerte bei gleichen Gehalten im Bereich von 20—80% D_2O ist < 0,5%. Die Schaltung der verwendeten Meßbrücke wird angegeben.

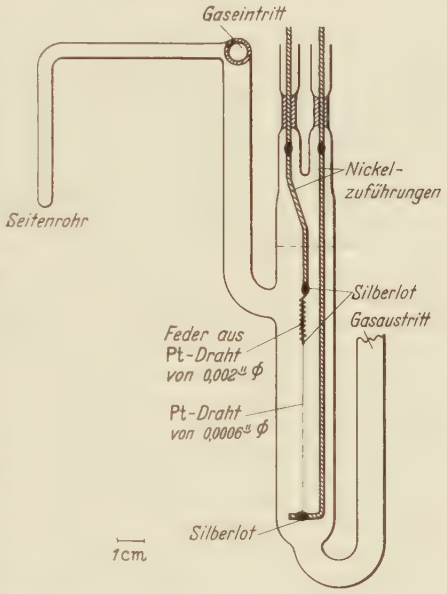


Abb. 1.
Apparat zur D_2O-Bestimmung nach R. G. Haldeman.

F. Weigel.

C. A. Dubbs[3] ändert die von J. Graff und D. Rittenberg[4] entwickelte und von R. B. Alfin-Slater, S. M. Bock und M. Swislocki[5] verbesserte *Apparatur zur Bestimmung von Deuterium* etwas ab, um Mengen von weniger als 5 mg Wasser oder biologischem Material schnell und zuverlässig bestimmen zu können. Als Reduktionsmittel dient eine innige Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Zinkstaub und gepulvertem Asbest. Man erzielt damit auf kleinem Raum eine große Zinkoberfläche. Die Töpler-Pumpe fällt weg. — Zur Durchführung der Bestimmung werden höchstens 0,01 ml Wasser oder biologische Flüssigkeiten mit Trockeneis im

[1] Z. Elektrochem. **44**, 3 (1938).
[2] J. chem. Soc. (London) **1942**, 370.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 828—829 (1953). Veterans Administr. Center, Los Angeles, Calif. (USA).
[4] Analyt. Chemistry **24**, 878 (1952); vgl. diese Z. **138**, 270 (1953).
[5] Analyt. Chemistry **22**, 421 (1950).

untersten Teil der Apparatur festgefroren. Darüber ist auf einem Pfropfen aus Al-Folie eine 3 cm lange Schicht der Zinkasbestmischung (0,3 g) angebracht, die durch eine Wicklung aus Chromnickeldraht elektrisch geheizt werden kann. Man evakuiert nun zunächst 10 min und heizt dabei die Reduktionszone auf 400° C, um alle Gasreste, in erster Linie absorbiertes Wasser, zu entfernen. Dann wird das Kältebad durch ein Wasserbad von 50° C ersetzt. Die Reduktion des entstehenden Wasserdampfes ist innerhalb 20 min beendet. Der reduzierte Wasserstoff wird in einem verschließbaren und herausnehmbaren Glasgefäß gesammelt, dann wird im Massenspektrographen sein Gehalt an Deuterium bestimmt. G. Denk.

J. Bigeleisen, M. L. Perlman und H. C. Prosser[1] verwenden zur *Freisetzung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigem Untersuchungsmaterial zwecks Isotopenanalyse* Drehspäne aus Uranmetall, die auf 400 –700° C erhitzt werden. Sie befinden sich in einem Quarzgut-U-Rohr, das mit Kupferdrahtnetz und Kupferwolle gegen direkte Berührung mit dem Uranmetall geschützt ist. Die Uranspäne werden in konz. Salpetersäure gebeizt, abgespült, bei Raumtemperatur getrocknet und in das U-Rohr eingefüllt. Alles Uran muß sich in der heißen Zone befinden. Bei der Analyse von Propan bei 400° C bekam das Metall einen Überzug, welcher die Reaktion verhinderte. Behandlung mit Salpetersäure stellte die Wirksamkeit wieder her. Rasch.

Kalium. *Für den Nachweis von Kalium* wurden von R. J. Winterton[2] folgende Reagenzien auf ihre Eignung geprüft: 1. *Natriumkobalt-(III)-thiosulfat.* Für die Herstellung des Reagenses gibt man in Anlehnung an die Vorschrift von S. A. Celsi[3] 1 Tropfen einer Lösung von 19 g Natriumthiosulfat in 50 ml Wasser und 1 Tropfen einer Lösung von 7 g Kobaltnitrat in 50 ml 80%igem Methylalkohol zu 10 ml Methylalkohol. Zum Nachweis von Kalium gibt man 1—4 Tropfen der zu prüfenden Lösung zu dem Reagens; es fällt ein himmelblauer Niederschlag aus. 3 mg K/ml oder 4 mg Rb/ml können noch erkannt werden. Die Grenzkonzentration beträgt für Kalium $1:1{,}33 \times 10^2$. Lithium, Caesium und Ammonium fallen nicht aus. Barium gibt einen weißen Niederschlag. 2. *Natriumcalciumcyanoferrat(II).* Man vermischt auf einem Objektträger 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung mit 1 Tropfen des Reagenses, das man entsprechend den Angaben von T. Gaspar y Arnal[4] durch Lösen von 7 g Natriumcyanoferrat(II) und 3,5 g Calciumchlorid in einer Mischung von 95 ml Wasser und 80 ml 96%igem Äthylalkohol herstellt. Es entsteht ein blaßgelber Niederschlag, wenn noch 0,8 mg K ml vorhanden sind. Die Grenzkonzentration beträgt: $1:1{,}25 \times 10^3$. Rubidium, Caesium und Ammonium (in konzentrierter Lösung) reagieren ebenso. Lithium, Strontium, Barium und Magnesium stören die Reaktion nicht. 3. *Natriumuranylchromat.* Der Nachweis wird wie beim Natriumcalciumcyanoferrat(II) geführt, das Reagens besteht aus einer Lösung, die in 100 ml Wasser 4,42 g Natriumchromat und 6,51 g Uranylnitrat enthält. Bei Probelösungen, die mindestens 0,8 mg K/ml enthalten, fällt ein hellgelber Niederschlag aus, die Grenzkonzentration beträgt $1:1{,}25 \times 10^3$. Rubidium und Caesium reagieren ebenso wie Kalium, Barium wird als Chromat gefällt, die anderen Erdalkalien stören nicht, ebensowenig Lithium und Ammonium. H. Schmidt.

Für die Bestimmung von 2—20 mg Kalium benutzen R. Belcher und J. W. Robinson[5] 12-Molybdänsäure-1-phosphorsäure als Fällungsmittel. Die Methode hat

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1356—1357 (1952). Brookhaven Nat. Lab., Upton, Long Island, N. Y. (USA).

[2] Anal. chim. Acta **8**, 1—5 (1953). Technical College, Coventry (England).

[3] An. Farmac. Bioquím. **4**, 55 (1933); vgl. diese Z. **98**, 358 (1934).

[4] An. Real Soc. espaň. Física Quím. **24**, 99 (1926); vgl. diese Z. **71**, 246 (1927).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 239—245 (1953). Univ. Birmingham (England).

den Vorteil, daß sie ebenso selektiv ist, wie die Fällung mit Hexanitrokobaltat(III); der Niederschlag besitzt konstante Zusammensetzung. Die Genauigkeit ist geringer als bei den mehr Zeit erfordernden, klassischen Verfahren. Das Reagens wird nach Linz[1] sowie Hastings und Indiani[2] dargestellt, da die käufliche 12-Molybdänsäure-1-phosphorsäure nicht brauchbar ist. Das Kaliumsalz der 12-Molybdän-1-phosphorsäure ist äußerst feinteilig, es muß daher entweder durch eine Schicht von Papierbrei oder durch einen Porzellanfiltertiegel kleinster Porenweite filtriert werden. Die Kationen Tl, Rb, Cs, Ag, Hg und NH_4, die auch Niederschläge mit dem Reagens bilden, stören natürlich die Bestimmung. Folgende Ionen stören erst, wenn größere Mengen als in den Klammern angegeben vorhanden sind: Cd (330 mg), Al (280 mg), Zn (350 mg), Fe (300 mg), Pb (70 mg), Ca (200 mg), Mg (100 mg), Phosphat (210 mg). *Analysenvorschrift.* Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, mit 1 ml Wasser aufgenommen, 5 ml gesättigte Reagenslösung und 2 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben. Dann wird 1—2 min auf 70—80° C erhitzt, wobei sich die Farbe von gelb nach orange ändert. Man läßt anschließend mindestens 2 Std, oder über Nacht stehen, filtriert, wäscht erst mit 2%iger Salpetersäure in Anteilen von 2 ml das überschüssige Reagens heraus und dann noch 5mal mit je 2 ml gesättigter Kaliumchlorid- oder nitratlösung. Der Niederschlag wird mit einem Überschuß carbonatfreier 0,1 n Natronlauge gelöst und die überschüssige Lauge mit 0,1 n Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Nach $K_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3 + 23\ NaOH = 11\ Na_2MoO_4 + K_3MoO_4 + NaKHPO_4 + 11\ H_2O$ entspricht 1 ml 0,1 n Natronlauge 0,510 mg Kalium. — Zur gravimetrischen Bestimmung wird der Niederschlag in 15 ml Ammoniak (1:2) gelöst, dann wird mit heißem Wasser auf 100 ml verdünnt, mit Ameisensäure gegen Methylrot neutralisiert und noch weitere 4 ml davon zugegeben. Nach Hinzufügen von 10 g NH_4Cl und etwas Papierbrei wird zum Sieden erhitzt, mit einem Überschuß von Bleiacetatlösung gefällt und nach 5 min durch eine Schicht von Papierbrei filtriert. Gewaschen wird mit 5%iger Ammoniumnitratlösung und dann nicht über 700° C geglüht (Faktor = 0,02662). G. Denk.

Die Störungen der colorimetrischen Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin haben R. Faber und Th. P. Dirkse[3] untersucht. Die Verf. benutzen die von E. Amdur[4] angegebene Methode, die das Kalium mit einem Lithiumdipikrylaminat-Reagens fällt und die uberstehende Lösung bei 470 mμ colorimetriert. Es stören die Bestimmung: Rb, Cs, Al, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Bi, V, Ti, Th, Hg, Tl, Pb. NH_4^+ darf auch nicht in Spuren zugegen sein, da es fast die gleiche Reaktion wie das K^+ ergibt. Wenn die Menge des in der Lösung vorhandenen Zinks diejenige des Kaliums übersteigt, tritt ebenfalls eine Störung ein, da sich eine gelbe Fällung bildet, die die Durchlässigkeit der Lösung verändert. Die Bestimmung sollte am besten in neutraler Lösung vorgenommen werden; als äußerste Grenzen werden die p_H-Werte 3—11 angegeben. K. Brodersen.

Die alkalimetrische Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander nach E. Schulek und L. Szlatinay[5] wurde von E. Schulek und E. Kőrös[6] modifiziert. Man führt Natrium und Kalium in Borate über, titriert mit Perchlorsäure (0,1 n)

---

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 459 (1943).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **20**, 382 (1948).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 808—810 (1953). Calvin Coll. Grand Rapids, Mich. (USA).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 731 (1940).

[5] Diese Z. **112**, 336 (1938).

[6] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 281—287 (1953); Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 104—106 (1953) [ungarisch]. Eötvös Univ., Budapest.

unter Verwendung von 2 Tropfen einer alkoholischen 0,2%igen p-Äthoxychrysoidinchlorhydratlösung als Indicator die Summe von Kalium und Natrium und dampft die austitrierte Lösung ein. Aus dem Rückstand extrahiert man mit Alkohol Borsäure und $NaClO_4$, filtriert das $KClO_4$ ab und trocknet und wägt es bzw. löst es in heißem Wasser, führt in Borat über und titriert mit Perchlorsäure.

Störende Phosphate entfernt man bei Abwesenheit von Sulfat durch Zugabe von gesättigter (5%iger) $Ba(OH)_2$-Lösung. Dabei leitet man in die Lösung solange CO_2 ein, bis eine Rotfärbung von zugesetzter Phenolphthaleinlösung verschwindet. Nach dem Eindampfen der Lösung mit dem Niederschlag auf dem Wasserbad nimmt man mit Wasser auf, filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser, säuert das Filtrat mit CO_2 an und dampft nochmals ein. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtriert vom abgeschiedenen $BaCO_3$ ab und wandelt die Halogenide durch Abdampfen mit Salpetersäure in Nitrate um. Nunmehr kann die Umwandlung in Borate durch Verschmelzen mit Borsäure wie oben beschrieben erfolgen. Ist jedoch auch Sulfat zugegen, so läßt man die Lösung zur Entfernung des Sulfats und Phosphats in eine salzsaure Bariumchloridlösung eintropfen. Nach dem Filtrieren entfernt man den Bariumchloridüberschuß mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und bestimmt die Alkalisalze nach Vertreiben der Ammoniumsalze auf die beschriebene Weise. *Ausführung* für einfache Salzmischungen: Man löst die je 0,1—1 mg-Äqu. Kalium und Natrium enthaltende Probe in 2 ml 50%iger Salpetersäure und dampft 3mal auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Die Nitrate löst man in 2 ml Wasser, spült in eine Platinschale, gibt 0,5 g Borsäure hinzu und verdampft unter Umrühren auf dem Wasserbad. Nach dem Trocknen bei 130—140° C erhitzt man langsam zum Schmelzfluß, löst die Schmelze in 30—40 ml Wasser unter Erwärmen und titriert die erkaltete Lösung mit 0,1 n Perchlorsäurelösung bei Anwendung von 2 Tropfen Indicatorlösung (s. o.). Die austitrierte Lösung wird eingedampft, fünfmal mit 4 ml absol. Alkohol extrahiert, das $KClO_4$ auf einer G3-Fritte abfiltriert und gewogen bzw. es kann, wie schon beschrieben, wieder in das Borat umgewandelt und dann titriert werden. Das alkoholische Filtrat wird nach dem Eindampfen mit 0,5 g Borsäure bei 140° C getrocknet und anschließend 10 min bei 800° C geglüht. In der erkalteten Schmelze titriert man das Natrium. K. Brodersen.

Für die colorimetrische Bestimmung des Caesiums untersuchten C. Duval und Marly Doan[1] verschiedene Verfahren. 1. Die Bestimmung durch Flammenphotometrie gibt nur gute Werte, wenn Caesium als Chlorid oder Nitrat vorliegt. Bei organischen Verbindungen versagt die Methode. — 2. Caesiumdipikrylaminat besitzt eine verhältnismäßig hohe Löslichkeit; man muß daher in konz. Lösungen und bei 0° C arbeiten. Die Lösung, die 0,01—0,1 mg CsCl enthalten kann, wird zur Trockne eingedampft, man fügt 3 Tropfen Reagenslösung (3 g Dipikrylamin und 1,3 g MgO in 100 ml H_2O) hinzu und kühlt mit Eiswasser. Nach 15 min filtriert man durch einen Glasfiltertiegel, wäscht erst mit 2 Tropfen Eiswasser, dann mit 7 Tropfen Eiswasser, welches mit dem Niederschlag gesättigt ist, und schließlich mit 1 Tropfen reinem Wasser. Der Niederschlag wird mit 5 ml Aceton aufgenommen, man verdünnt die Lösung mit 0,0001 n Natronlauge auf 25 ml und colorimetriert bei 2600 Å. — 3. Das gelbe Caesiumsalz der Pikrinsäure kann bei 3600 Å colorimetrisch bestimmt werden. Die Ausfällung des Caesiums erfolgt nach der Vorschrift, die E. R. Caley[2] für die Bestimmung des Kaliums gegeben hat. — 4. Der blaßgelbe Niederschlag von $Cs_2[PtCl_6]$ ist für colorimetrische Bestimmungen nicht geeignet. Man kann ihn entweder mit Zinn(II)-chlorid reduzieren oder mit Kaliumjodid umsetzen. Bei Verwendung von $SnCl_2$-Lösung mißt man die Absorption der goldgelben Lösung, welche

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 200—211. École Nation. supér. de Chimie, Paris.
[2] J. Amer. chem. Soc. **53**, 539 (1931); vgl. diese Z. **90**, 308 (1932).

zweiwertiges Platin enthält, bei 4700 Å. Die bordeauxrote Färbung, die man beim Zusatz von Kaliumjodid zu einer Lösung von $Cs_2[PtCl_6]$ in Wasser erhält, wird bei 4900 Å bestimmt. — 5. Im $Cs_3[Co(NO_2)_6] \cdot 1\,H_2O$ kann entweder das Kobalt- oder das Nitrit-Ion ermittelt werden. Die Fällung des Caesiums wird in einem Mikrozentrifugenglas nach der Vorschrift von W. Strecker und F. O. Diaz[1] ausgeführt. Zur Bestimmung des Kobalts wird der Niederschlag mit einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure aufgenommen, mit 10%iger K_2CO_3-Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert, man gibt alsdann 10 Tropfen 0,04 n Salzsäure hinzu und versetzt mit 4 ml Nitroso-R-Salzlösung. Diese Lösung erhält man durch Vermischen von 25 mg Nitroso-R-Salz in wenig Wasser mit einer Lösung von 20 g Natriumacetat in 40 ml Wasser und 5 ml 0,04 n Salzsäure und Verdünnen auf 100 ml. Da die Eigenfarbe des Reagenses stört, muß vor der colorimetrischen Bestimmung bei 4700 Å das überschüssige Nitroso-R-Salz mit Bromwasser zerstört werden, der Kobaltkomplex wird dabei nicht angegriffen. — Co kann auch als Rhodanid bestimmt werden. $Cs_3[Co(NO_2)_6]$ wird in einigen Tropfen n Salzsäure gelöst, 1 ml einer 50%igen NH_4SCN-Lösung und Aceton zugegeben, bis die Lösung 50% davon enthält. Die blaue Lösung wird bei 6200 Å colorimetriert. — Zur Bestimmung des Nitrits wird der Niederschlag von $Cs_3[Co(NO_2)_6]$ nach der Methode von F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies[2] mit Natronlauge zersetzt und das Filtrat mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in alkalischer Lösung behandelt. Die gelbe Lösung wird bei 4700 Å gemessen. Das Beersche Gesetz gilt nur von 0,1—0,9 μg und 1,2—1,6 μg Cs/ml. — Schließlich kann Nitrit auch noch mit Novocain ermittelt werden. Nach Zersetzung des Niederschlags mit Natronlauge gibt man zum Filtrat 2 ml Novocainlösung (3 g Novocain und 15 ml Eisessig mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und anschließend 5 ml einer Lösung von α-Naphthylamin (0,1 g in 30 ml heißem Wasser gelöst, dann mit 15 ml Eisessig versetzt und mit Wasser auf 150 ml verdünnt). Die rote Färbung wird nach 45 min gemessen. — Sämtliche Verfahren ergeben etwa die gleiche Genauigkeit, die Abweichungen betragen im Mittel bis zu 3%. Verf. geben jedoch der Bestimmung mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin den Vorzug. G. Denk.

Kupfer. *Ein außerordentlich empfindlicher Tüpfeltest für Kupfer* wird von F. Feigl und A. Caldas[3] beschrieben. Das als Reagens verwendete Alizarinblau bildet mit Kupfer ein säurefestes, blaugefärbtes, inneres Komplexsalz, wobei die Reaktion so empfindlich ist, daß eine Erfassungsgrenze von 0,0025 μg Cu erreicht wird. (Grenzkonzentration 1:20000000.) — *Arbeitsvorschrift.* Man verdampft 1 Tr. der zu untersuchenden Lösung auf einer Porzellantüpfelplatte zur Trockne, gibt zum heißen Rückstand 1 Tr. gesättigte Alizarinblaulösung (in Pyridin) und nach dem Verdampfen des Pyridins 1—2 Tr. Essigsaureanhydrid. Die Gegenwart von Kupfer wird durch einen blauen Rückstand angezeigt, wobei es charakteristisch ist, daß geringe Mengen Kupferalizarinblau so fest an der Tüpfelplatte haften, daß sie nicht mit Wasser abgewaschen werden können. — *Nachweis von Kupferspuren in Wasser.* 100 ml Wasser werden mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach Zusatz von 1—2 Tr. 6%iger, wäßriger Kupferronlosung wird der gebildete Kupferkomplex mit 5 ml Chloroform extrahiert. Nach Verdampfen des Extraktionsmittels wird der Trockenrückstand wie oben beschrieben weiter behandelt. Auf diese Weise können 0,025 μg Cu (entsprechend einer Verdünnung von 1:4000000000) nachgewiesen werden. — *Nachweis von Kupferspuren in metallischem Nickel bzw. Nickelsalzen.*

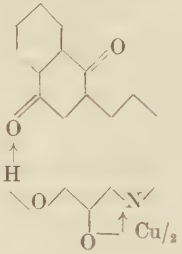
[1] Diese Z. **67**, 321 (1925/26).

[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde A **32**, 171 (1933); vgl. diese Z. **100**, 46 (1935).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 117—121 (1953). Lab. Prod. Mineral, Univ. Rio de Janeiro (Brasilien).

Eine 0,1 g Nickel entsprechende Menge der zu untersuchenden Substanz wird gelöst und das Volumen mit Wasser auf 100 ml gebracht. Diese Lösung wird wie bei der Vorschrift zur Wasseruntersuchung angegeben weiter verarbeitet. In 100 ml 0,1%iger Nickellösung können 0,025 μg Cu $\leqq$ 0,000025% nachgewiesen werden. — *Der Nachweis von Kupferspuren in Benzin* ist ebenfalls möglich, wobei auch in diesem Falle von 100 ml Untersuchungsmaterial ausgegangen wird. H. Schmidt.

Nach einer weiteren Mitteilung von F. Feigl und A. Caldas[1] kann *Alizarinblau auch als Reagens zur gewichtsanalytischen Kupferbestimmung* dienen. Der blaue kristalline Niederschlag hat die Formel



Die Verbindung ist außerordentlich schwer löslich, selbst konz. Mineralsäuren, Sulfid-Ionen und Alkalicyanidlösungen greifen sie nicht an. — *Ausführung.* Zu 20 ml Lösung mit nicht mehr als 2 mg Cu gibt man 20 ml 6 n Schwefelsäure, erhitzt und läßt eine gesättigte Lösung von Alizarinblau in Pyridin zutropfen. Wenn die Fällung vollständig ist, muß die überstehende Lösung rötlichblau und sauer sein. Nach $^1/_2$ bis 1 Std wird durch einen engporigen Filtertiegel filtriert und der Niederschlag mit 3 n Schwefelsäure auf das Filter gebracht. Da bei der Zugabe der Reagenslösung nicht nur das Kupfersalz, sondern auch das überschüssige Alizarinblau selbst ausfällt, muß der Niederschlag davon gereinigt werden. Zu diesem Zweck stellt man den Tiegel in ein Becherglas, das etwa zur Hälfte mit Essigsäureanhydrid gefüllt ist und erhitzt $^1/_2$ Std auf 60—80° C. Dann wird durch den Tiegel abgesaugt und so lange mit heißem Pyridin gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr blau ist. Man entfernt das anhaftende Pyridin durch Waschen mit Alkohol, trocknet $^1/_2$ Std bei 100° C und wiegt („Faktor" = 0,0991). Die Fehlergrenze beträgt etwa 4%. — Bei Gegenwart von Alkalicyanid kann die Bestimmung nach Demaskierung mit Formaldehyd durchgeführt werden. Formaldehyd reagiert mit den Cyan-Ionen, wodurch der Komplex zerstört und Cu^I dann durch Luftsauerstoff zu Cu^{II} oxydiert wird. Zur Lösung, die höchstens 2 mg Cu als komplexes Cyanocuprat(I)-Anion enthalten soll, gibt man einige Tropfen Formaldehyd, säuert mit 20 ml 6 n Schwefelsäure an und erhitzt zum Sieden, bis der Überschuß an Formaldehyd weggekocht ist. Die Fällung kann dann wie oben beschrieben vorgenommen werden. G. Denk.

Als empfindliches Reagens auf das Kation des zweiwertigen Kupfers wird von A. Ch. Batalin[2] *p-Anisidin* angegeben, welches im Gemisch mit Halogeniden oder Rhodaniden der Alkalimetalle angewandt wird. Man löst 1 ml gesättigte, wäßrige p-Anisidinlösung in 100 ml Jodid-, Bromid- oder Rhodanidlösung, und verwendet 2—3 Tropfen dieser Reagenslösung auf 1 ml 0,1 n Kupfer(II)-salzlösung. Bei der Reaktion von Rhodanid- oder Jodidreagens mit konz. Kupfer(II)-salzlösungen entstehen dunkelrote Niederschläge, mit verdünnten Lösungen, kirschrot gefärbte Lösungen. Die erhaltenen Niederschläge und Lösungen behalten ihre Färbung 10 bis

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 339—343 (1953).
[2] Ž. anal. Chim. 8, 182—183 (1953) [Russisch].

15 Std bei und ändern sich auch beim Erwärmen auf 100° C unwesentlich. Eine Entfärbung verursachen Ammoniak, Laugen, Citrate, Pyrophosphate und ein großer Überschuß von mineralischen Säuren. Die Empfindlichkeit des Rhodanid- und Jodidreagenses beträgt 0,6 μg Cu in 1 ml, die Grenzverdünnung folglich 1:600000. Das Chloridreagens ruft den Effekt nur bei großem Chloridüberschuß hervor, analog verhält sich auch das Bromidreagens. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit dem Rhodanidreagens wird nicht herabgesetzt in Gegenwart der 500fachen Menge folgender Kationen: Mn, Al, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Fe^{+++}, in 50facher Menge von Co, Ag, Sn, UO_2, Ce, Hg^{++}, Pb und der 5fachen Menge Sb und Hg^{+}. Eine weitere Erhöhung der Menge an Fremdionen bewirkt eine rapide Abnahme der Reaktionsempfindlichkeit. Zur qualitativen Bestimmung von Cu^{++} in Gegenwart von Fe^{+++} und in Abwesenheit von Oxydanzien benutzt man die maskierende Wirkung von Natriumfluorid. Man fügt zur Analysenlösung gesättigte Natriumfluoridlösung und einige Tropfen Rhodanidreagens hinzu. Bei Anwesenheit von Cu^{++} färbt sich die Lösung rotviolett oder bei großen Mengen Cu^{++} entsteht ein dunkelroter Niederschlag. Die Reaktion muß bei p_H 6,8—6,9 durchgeführt werden. — Bei Verwendung einer reinen p-Anisidinlösung (1 ml gesättigte wäßrige Lösung in 10 ml Wasser) entsteht in Gegenwart von Cu^{++} ein gelbgrüner Niederschlag, welcher sich nach 5—8 min dunkelviolett färbt, bei wenig Cu^{++} nur eine violett gefärbte Lösung. Die Empfindlichkeit beträgt 4 μg Cu in 1 ml. A. Trofimow.

Die elektrolytische Kupferbestimmung hat J. Kinnunen[1] durch Vermeidung von Kupferverlusten beim Lösen in Säure, langsame Elektrolyse bei 1 Amp/dm² und durch colorimetrische Kupferbestimmung in der auselektrolysierten Lösung auf eine Genauigkeit von — 3,033% gebracht. Die Methode ist besonders für die Kupferbestimmung in reinstem Kupfer geeignet. — Man bohrt kurz vor der Analyse bei nicht zu schneller Drehzahl, um Oxydation zu vermeiden, die Kupferspäne aus der Probe und entfernt anschließend mit einem Magneten etwa hereingebrachtes Eisen. 10 g der Kupferspäne löst man in einem hohem 600 ml-Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt ist. Über dieses 600 ml-Becherglas wird ein 1000 ml-Becherglas gestülpt, das ebenso wie das 600 ml-Becherglas in einer mit Wasser gefüllten Porzellanschale steht. Als Lösungsmittel verwendet man 90 ml einer Mischung aus 750 ml Wasser, 250 ml konz. Salpetersäure und 1000 ml Schwefelsäure, 1:1 verdünnt. Nach dem Ende der Reaktion erhitzt man 2 Std auf dem Dampfbad, wäscht die beiden Bechergläser, das Uhrglas und die Porzellanschale mit Wasser, fügt alles zur Kupferlösung, bringt das Volumen dieser Lösung auf 340 ml und elektrolysiert im bedeckten Becherglas über Nacht bei 1 Amp/dm². Am nächsten Morgen spült man die Wände des Glases mit Wasser ab und elektrolysiert bei 2 Amp/dm² bis zur heftigen Gasentwicklung. Ohne den Strom zu unterbrechen ersetzt man den Elektrolyten durch destilliertes Wasser, wäscht kurz mit Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt nach 20 min. Die auselektrolysierte Lösung dampft man sehr stark ein, löst in wenig Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, säuert mit 10%iger Essigsäure an auf p_H 3,8, bringt alles in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 1 ml 1%ige Gummi arabicum-Lösung zu und füllt zur Marke auf. Nun bringt man die Lösung in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben, der 2 ml 0,1%iger alkoholischer Rubeanwasserstofflösung (Dithiooxalsäurediamid) enthält und mißt nach 10 min die optische Dichte der Lösung unter Verwendung eines Rotfilters. Den Kupfergehalt liest man auf einer Eichkurve ab. Man korrigiert nun den elektrolytisch gefundenen Kupfergehalt. K. Brodersen.

[1] Chemist-Analyst 42, 93–94 (1953). Outokumpo Oy, Metallwerke, Pori (Finnland).

Die Reaktion zwischen Natriumcyanid und Kupfertetramminsalz wird von R. K. McAlpine[1] bei p_H-Werten zwischen 9 und 11,8 im Hinblick auf die Möglichkeit, Kupfer *in ammoniakalischer Lösung mit Cyanid titrieren* zu können, untersucht. Cu^{++} wird durch Cyanid in den Komplex $[Cu(CN)_3]^{2-}$ überführt; bei p_H 9 entsteht zu 89% Dicyan, bei p_H 10 bevorzugt Cyanat. Bei der Bildung von Dicyan werden theoretisch 4 Mol, bei Cyanat 3,5 Mol Cyanid/1 Mol Cu^{++} verbraucht. Titrationen, die unter Variation der Mengen an Ammoniak, Ammoniumchlorid und Kupfer-Ion durchgeführt wurden, zeigen jedoch, daß sowohl bei p_H 9 als auch p_H 10 etwas mehr als 4 bzw. 3,5 Mol Cyanid verbraucht werden. Dieser Mehrverbrauch wird dadurch erklärt, daß zur Stabilisierung des $[Cu(CN)_3]^{2-}$-Ions und zur Vervollständigung der Reduktion des Cu^{++}, besonders in Gegenwart von viel freiem Ammoniak, ein Überschuß an Cyanid, das bei p_H 9 noch beträchtlich hydrolytisch gespalten ist, notwendig ist. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen entstehen Dicyan und Cyanat in größeren Mengen nebeneinander. Der Verbrauch an Cyanid gleicht sich dann aus. Bei Verwendung von 25 ml 4 n Ammoniak, 25 ml 4 n NH_4Cl-Lösung 20 ml H_2O und 25 ml Cu^{++}-haltiger Lösung werden z. B. 4,015 Mol Cyanid/1 Mol Cu^{++} verbraucht. Barbara Grüttner.

Eine genaue Untersuchung der Fehlerquellen bei der jodometrischen Titration von Kupfer hat L. Meites[2] vorgenommen. Die Arbeitsweise von H. W. Foote und J. E. Vance[3], die infolge von Adsorption von Jod an den vorhandenen Cu(I)-Niederschlag nur eine Genauigkeit von ± 0,06% hat, scheint dem Verf. weniger geeignet, als das Verfahren nach W. W. Scott[4], das durch großen Jodidüberschuß das Kupfer in Lösung hält und so das Arbeiten in klarer Lösung ermöglicht. Im p_H-Bereich von 0,4–6,3 ist die Genauigkeit dieser Methode ± 0,02%. Bei höheren p_H-Werten steigen die Fehler allerdings rasch bis — 7%. — *Ausführung.* Die salpetersaure Lösung, die nicht mehr als 150 mg Cu enthalten soll, wird nahezu zur Trockne eingedampft und nach dem Zufügen von 3 ml konz. Schwefelsäure das Eindampfen wiederholt. Der Rückstand wird in 25 ml Wasser gelöst, 1 g Na-acetat, 4 g NaF und 25 g KJ werden zugefügt und 10—15 sec umgeschüttelt. Jetzt wird sofort mit 0,05–0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Der Zusatz des Stärkeindicators soll erst kurz vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes erfolgen. Wenn mehr Kupfer vorhanden ist, muß die Menge an KJ oder die Konzentration der Thiosulfatlösung erhöht werden, um die Ausfällung von CuJ zu verhindern.

Der Einfluß verschiedener Kationen. Eisen muß als Fe^{+++} vorliegen, wird aber fast quantitativ als $(Alkali)_3FeF_6$ ausgefällt. Die Genauigkeit beträgt ± 0,04%. *Arsen* soll höchstens zu $^1/_4$ der vorhandenen Kupfermenge zugegen sein. Die Genauigkeit beträgt dann ± 0,05% im p_H-Bereich von 4,7–6,3, bei kleineren p_H-Werten werden schnell zu hohe Werte gefunden. *Wismut* soll höchstens in einer Konzentration von 10 mg/100 ml zugegen sein, da es durch Bildung des roten BiJ_4^--Ions die Erkennung des Endpunktes beeinflußt. *Blei* kann selbst bei Gegenwart von dreifachem Überschuß die Genauigkeit nur bis zu ± 0,05% senken, weil der farblose PbJ_4^--Komplex gebildet wird. *Zinn* darf nur in der halben Menge in Bezug auf das zu bestimmende Kupfer zugegen sein, die Genauigkeit beträgt in diesem Falle ± 0,05%. *Silber* erniedrigt bei Anwesenheit in 200fachem Überschuß die Genauigkeit auf ± 0,3%. *Antimon* bildet unlösliche Salze, die Kupfer einschließen können und zu niedrige Werte verursachen. *Quecksilber*(II) beeinflußt die Erkennung des

[1] Analyt. Chemistry **25**, 331—334 (1953). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

[2] Analyt. Chemistry. **24**, 1618–1620 (1952). Yale Univ. New Haven, Conn. (USA).

[3] J. Amer. chem. Soc. **57**, 845 (1935); Ind. Eng. Chem., anal. Edit. **8**, 119 (1936); vgl. diese Z. **106**, 60 (1936); **110**, 212 (1937).

[4] Scotts Standard Methods of Chemical Analysis, S. 368, New York 1938.

Endpunktes nicht, es lösen sich 20 g in 100 ml. *Vanadin* stört und ergibt schon in geringen Mengen zu hohe Werte. *Ba, Ca, Cd, Mg, Mn, Sr, Ti, W und Zn*, ClO_4^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ und SO_4^{--} stören nicht, ebenfalls nicht *Cr, Co und Ni*, wenn diese Ionen in nicht zu hoher Konzentration zugegen sind. K. Brodersen.

Die Titration des Kupfer(I)-rhodanids mit Jodat, die sich für Makrobestimmungen gut bewährt hat, wurde von K. Tantranon und B. B. Cunningham[1] für Mikroanalysen ausgearbeitet. Während der Reaktion, die nach der Bruttogleichung $4\,CuSCN + 7\,JO_3^- + 14\,H^+ + 14\,Cl^- = 4\,Cu^{++} + 7\,JCl_2^- + 4\,SO_4^{--} + 4\,HCN + 5\,H_2O$ verläuft, ist freies Jod in der Lösung vorhanden, welches durch Zusatz von etwas Chloroform deutlicher sichtbar wird. Das Ende der Reaktion ist an der Entfärbung der Chloroformschicht zu erkennen. Die Arbeitsweise ist je nach der Kupfermenge etwas verschieden: Bei Mengen von 5 mg wird die Probe in einem 5 ml-Becherglas in 1 ml Wasser gelöst; die Lösung wird mit SO_2 gesättigt und mit 0,2 ml einer 5%igen Ammonrhodanidlösung gefällt. Nach kurzem Erwärmen auf 70° C wird abgekühlt, durch ein Papierfilter filtriert und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis der Niederschlag frei von NH_4SCN ist. Das Filter wird in einem 50 ml-Kolben mit Glasstopfen mit 6 ml einer 8 n Salzsäure übergossen, 0,6 ml Chloroform hinzugefügt und mit 0,025 m Kaliumjodatlösung titriert. Nach jeder Zugabe wird kraftig geschuttelt, bis das Chloroform schließlich farblos wird. Es ist zu beachten, daß die Reaktion gegen Ende der Titration langsamer verläuft. — Mengen von 1 mg Cu werden in einem 4 ml-Zentrifugenglas in 0,2 ml Wasser gelöst und mit 0,3 ml einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure versetzt. Man erhitzt zum Sieden, fällt mit 0,05 ml Rhodanidlösung, hält 20 min auf 80° C, kühlt ab und zentrifugiert 15 min. Die überstehende Lösung wird mit einer Pipette sorgfältig entfernt, der Niederschlag 3mal mit 0,15 ml Wasser gewaschen und dann nach Zugabe von 1,2 ml 8 n Salzsäure und 0,1 ml Chloroform titriert. — Mengen von 50 μg schließlich werden in einem Gefäß von 4,5 mm ⌀ und 3 cm Länge in 0,075 ml H_2O gelöst, mit 0,020 ml gesättigter SO_2-Lösung versetzt und nahe beim Siedepunkt mit 0,012—0,015 ml einer 1%igen Ammonrhodanidlösung gefällt. Man hält 25 min auf 80° C, kühlt ab und zentrifugiert. Man entfernt die überstehende Lösung mit einer Pipette, wäscht 2mal mit 0,050 ml H_2O, gibt 0,075 ml 8 m Salzsäure und 0,025 ml Chloroform hinzu und titriert unter Verwendung einer Capillarbürette nach R. C. Sisco, B. B. Cunningham und P. L. Kirk[2]. — Für noch kleinere Mengen wird die Methode nicht mehr empfohlen, da die Fehler dann zu groß werden.

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Kupfer verwenden K. W. Ellis und N. A. Gibson[3] *Triphenylmethylarsoniumrhodanid*. Das aus dem Triphenylmethylarsoniumchlorid, Ammonrhodanid und einer sauren Kupfersalzlösung entstehende $[(C_6H_5)_3CH_3As]_2[Cu(SCN)_4]$ konnte in fester Form isoliert werden. Die Verbindung, die in o-Dichlorbenzol mit rotbrauner Farbe löslich ist, hat ein Absorptionsmaximum bei 498 mμ. Durch diese Färbung, die mehrere Stunden beständig ist, kann noch 1 μg Cu/ml nachgewiesen werden. Damit Cu^{II} nicht zu Cu^{I} reduziert wird, muß das Triphenylmethylarsoniumchlorid vor dem Ammonrhodanid zugegeben werden. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 2%; Ni, Al, Mn stören nicht, Cr und Fe müssen abgetrennt, Mo^{V} muß zu Mo^{VI} oxydiert werden. Co soll nicht, Phosphat nur in geringer Konzentration vorhanden sein. Auch reduzierende Substanzen stören.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 194—195 (1953). Univ., Berkeley, Calif. (USA.).

[2] J. biol. Chemistry **139**, 1 (1941).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 368—373 (1953). Chem. School, Univ Sidney, N. S. W. (Australien).

Ausführung. 5 ml o-Dichlorbenzol, 10 ml Kupfersalzlösung mit 10—100 μg Cu/ml und einem mit n Natriumacetatlösung eingestellten p_H-Wert von 1—5, 2 ml 1%ige Triphenylmethylarsoniumchloridlösung und 1 ml 25%ige NH_4SCN-Lösung werden miteinander geschüttelt. Nach Filtration durch Glasfiltertiegel 2 wird der wäßrige Auszug noch einmal mit 1 ml o-Dichlorbenzol extrahiert, dann mit 1 ml der Triphenylmethylarsoniumchloridlösung versetzt und noch 2mal mit o-Dichlorbenzol ausgeschüttelt. Die Extraktion wird wiederholt und die organischen Phasen im Meßkolben auf 25 ml aufgefüllt. Verf. haben im Spekker-Photometer mit 0,5 cm-Zelle und den Filtern H 503 und H 603 gegen eine Blindprobe colorimetriert. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Cu ebenso aufgenommen. G. Denk.

Ein spezifisches Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer neben Eisen haben G. F. Smith und D. H. Wilkins[1] im *2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin* („batho-cuproin") gefunden. Eine 10^{-2} m Lösung des Reagenses in n-Hexylalkohol bildet bei p_H 7 mit Kupfer einen orangefarbenen Komplex, dessen Absorption bei 479 mμ gemessen wird. Übliche Anionen wie Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{--} und Citrat stören nicht. Da der Komplex extrahierbar ist, stören auch gefärbte Kationen nicht. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 1%. Da der Cu I-Komplex verwendet wird, muß eine Luftoxydation, die unter normalen Laboratoriumsbedingungen 0,05% je Stunde beträgt, vermieden werden. — *Ausführung.* Die 1—10‰ Cu enthaltenden Eisenproben werden in Salzsäure gelöst und auf wenige ml eingedampft. Mit Citronensäurelösung (1,5 g in 10 ml Wasser) und Ammoniak stellt man auf p_H 5 ein und verdünnt auf 25 ml. Nach dem Zugeben von 1 ml Reagenslösung (0,01 m in n-Hexylalkohol) und 5 ml 5%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung schüttelt man 2 min im Scheidetrichter, läßt 5 min stehen und wäscht die obere alkoholische Phase mit 5 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung und 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung. Die alkoholische Phase wird quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben gebracht und mit n-Hexylalkohol zur Marke aufgefüllt. Nun bestimmt man die Absorption bei 479 mμ. K. Brodersen.

Zur spektrophotometrischen Kupferbestimmung mit Cuproin (2,2'-Dichinolyl) empfehlen J. Hoste, J. Eeckhout und J. Gillis[2] folgende Arbeitsweise. Man versetzt 50 ml Lösung mit 1—10 μg Cu/ml in einem Scheidetrichter bei p_H 4—7 mit etwas Hydroxylaminhydrochlorid und extrahiert Kupfer(I) mit 20 ml Isoamylalkohol, der 0,02% Cuproin enthält, durch 3 min langes Schütteln. Man wiederholt die Extraktion 3mal mit je 10 ml Amylalkohol und füllt die vereinigten Extrakte im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. Die Messung der purpurfarbenen Lösung erfolgt gegen eine Blindprobe im Absorptionsmaximum bei 546 mμ in 10 mm-Küvetten. Eine empirische Schnellextraktion im kleinsten Volumen kann wie folgt ausgeführt werden. Die kupferhaltige Lösung (2—30 μg) wird in einem Extraktionskolben mit 1 ml konz. Schwefelsäure, 2 ml 50%iger Weinsäure und 2 ml 15%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt, mit 30%iger Natronlauge gegen Universalindicator auf einen p_H-Wert zwischen 4 und 7 eingestellt und auf 50 ml verdünnt. Der Kolben wird in einem Thermostaten während 10 min auf 25° C gebracht, danach gibt man 5 ml 0,02%ige Cuproinlösung in Amylalkohol zu und schüttelt 3 min kräftig. Der Extrakt wird 1 min zentrifugiert und dann die Messung mit diesem wie oben beschrieben ausgeführt. Der mittlere Fehler bei beiden Methoden liegt bei 0,95—0,99%. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bis zu Konzentrationen von 40 μg/ml erfüllt. Um mit einer kleinen Fehlergrenze zu arbeiten, ist es zweckmäßig, nicht über 10 μg Cu/ml hinauszugehen. Isoamylalkohol gab von einer Reihe anderer organischer Extraktionsmittel (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyl-,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 510—511 (1953). Univ. Illinois, Urbana, Ill. (USA).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 263—274 (1953). Univ. Gent (Belgien).

Amylacetat, Benzylalkohol u. a.) den günstigsten Verteilungskoeffizienten. Eine Änderung des p_H-Wertes der zu untersuchenden Lösung zwischen 2 und 9 hat keinen Einfluß auf das Ergebnis. Die Färbung ist 72 Std konstant, wenn frisch destillierter Alkohol verwendet wird. Die Reagenskonzentration kann 0,02—0,08% betragen, ohne die Meßwerte zu beeinflussen. Der Temperaturkoeffizient bei einem Alkohol-Wasserverhältnis von 1:1 zwischen 17 und 25° C ist gering, jedoch bei einem Verhältnis von 1:10 nicht zu vernachlässigen. Folgende Elemente im Verhältnis 1000:1 Tl Cu stören nicht: Al, As, Ba, Cd, Co, Fe^{III} und Fe^{II}, Li, Mg, Mo^{VI}, Mn^{II}, NH_4^-, Ni, Sb^{III}, Sn^{II}, Sr, Ti^{IV}, V, W^{VI}, Zn. Von den Anionen stören nur Cyanid, Rhodanid und Oxalat. Die Methode läßt sich ohne Schwierigkeiten auf die Kupferbestimmung in Pflanzenaschen, tierischen Geweben, Blut, Wasser, Lampenruß und hochlegierten Stählen (Cr-Ni-Stählen, Co-W-Stählen mit Cu-Gehalten von 0,01—0,1%) anwenden. Der Analysenfehler liegt hier zwischen 0,3 und 4% des Sollwertes. In der Originalarbeit werden die einzelnen Arbeitsvorschriften für die genannten Gebiete gebracht. H. Pohl.

A. Jewsbury[1] bestimmt *kleine Mengen von Kupfer bei Gegenwart von Nickel*, welches durch Zusatz von Äthylendiamintetraacetat komplex in Lösung gehalten wird. Der Überschuß daran wird mit $MgSO_4$ gebunden und das Kupfer dann als Diäthyldithiocarbaminat gefällt. Auch Kobalt, Mangan, Eisen, Blei, Cadmium u. a. bilden mit Äthylendiamintetraacetat Komplexe, dagegen stören Wismut, Quecksilber und Silber die Analyse. Die Methode wurde zur *Bestimmung kleinster Mengen von Kupfer in Natriumhydroxyd* angewandt. — *Ausführung.* Man löst 10 g der Substanz in 25 ml Wasser und gibt 50 ml 5 n Salzsäure zu. Man kocht auf 50—60 ml ein, versetzt mit 10 ml einer 0,02 n Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung, bindet den Überschuß daran mit 2,5 ml einer Magnesiumsulfatlösung (1 mg Mg/l), versetzt mit 5 ml einer 20%igen Citronensäurelösung, 10 ml 5 n Ammoniak und 2 ml einer 1%igen Gummi arabicum-Lösung. Die Flüssigkeit wird im Meßzylinder auf 90 ml gebracht, in zwei gleiche Teile geteilt und zum ersten Teil 4 ml einer 0,1%igen Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung gegeben. Beide Teile werden dann zu 50 ml aufgefüllt; der zweite dient als Vergleichslösung beim Messen der Lichtabsorption mit Violettfilter Nr. 601. Die Eichkurve wird ebenso mit bekannten Mengen Kupfer aufgestellt. — Verf. nimmt an, daß die Methode auch geeignet sei zur Bestimmung von Spuren Kupfer in Nickelsalzen. Man muß dann eine n-Lösung von Äthylendiamintetraacetat verwenden und den Nickelkomplex mit Tetrachlorkohlenstoff extrahieren. G. Denk.

Beim Nachweis von Kupfer, Kobalt und Nickel mit Isochinolinammoniumrhodanid-Reagens nach H. F. Schaeffer[2] stört überschüssiges Fe^{III}-Ion. Die Störung kann nach L. A. Goedbloed[3] unterbunden werden, wenn man das Eisen vorher zum Eisen(II)-Ion reduziert: Eine schwach saure Probelösung wird zum Kochen erhitzt und mit soviel 10%iger Natriumsulfitlösung versetzt, daß die gelbe Eisenfarbe verschwindet; dann gibt man einen geringen Überschuß an Natriumsulfit hinzu. Man bringt 1 Tropfen der reduzierten Lösung auf ein Filterpapier, das nach der Methode von Schaeffer vorbehandelt wurde. In Gegenwart von Eisen entsteht durch Luftoxydation eine dünne rotbraune Linie, die jedoch die blaue Kobaltfarbe nicht beeinträchtigt. Die schwach grüne Färbung, die Kupfer im reduzierten Zustand ergibt, wird beim längeren Stehen deutlicher, da Oxydation des Cu^I-Ions eintritt. Barbara Grüttner.

[1] Analyst (London) **78**, 363—367 (1953). Murgatroyd's Salt & Chemic. Co Ltd., Elsworth, Sandbach, Ches. (England).

[2] Chemist-Analyst **41**, 57 (1952); vgl. diese Z. **140**, 62 (1953).

[3] Chemist-Analyst **42**, 43 (1953). Paymaster Consol. Mines, Ltd., South Porcupine, Ont. (Canada).

Zur maßanalytischen Bestimmung von Silber durch Reduktion zum Metall empfehlen R. Přibil, J. Doležal und V. Šimon[1] die *potentiometrische oder amperometrische Titration mit Eisen(II)-sulfatlösung in Gegenwart von Komplexon III.* Komplexon erhöht das Reduktionspotential des zweiwertigen Eisens auf 0,117 V im p_H-Bereich von 4—6,5. In diesem p_H-Bereich ist die Bestimmung genau durchführbar. In stärker saurem oder alkalischem Gebiet steigen die Fehler rasch an (auf bis zu 10%); bei p_H unter 2,5 findet keine Reaktion mehr statt. Das günstigste Mengenverhältnis Silber : Komplexon ist 1:1, doch erhält man noch bei 1:2 oder 1:0,5 einigermaßen brauchbare Werte. Die zulässige Mindestkonzentration von Silber beträgt 10^{-3} m. Weitere Verdünnung bedingt zu hohe Werte. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt die Probelösung, die 5—100 mg Silber enthalten soll, mit soviel 0,1 m Komplexonlösung, daß auf 1 g-Atom Ag 1 Mol Komplexon vorhanden ist. Hierauf bringt man mit 5—10 ml Acetatpuffer auf ungefähr p_H 5, verdünnt auf mindestens $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ m in bezug auf Silber und titriert mit 0,1 n $FeSO_4$-Lösung. Bei der *potentiometrischen Ausführung der Titration* dient Silber oder Platin als Indicatorelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. Das Potential stellt sich nach 1 min Wartezeit gut ein. Auch mit bimetallischem Elektrodenpaar (Silber und Platin kombiniert) ist die Bestimmung durchführbar. - Bei der *amperometrischen Titration* verwendet man die rotierende Platinelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode ohne äußere EMK. Die Titrationskurve ist ⌊-förmig. In reinen Silberlösungen beobachtet man Fehler bis 0,65% (Mittel etwa 0,3%). In Anwesenheit von größeren Mengen Pb, Cu, Cd, Bi treten etwas größere Fehler auf. H. Kurtenacker.

Beryllium. *Eine neue Bestimmungsmethode* wurde von R. Airoldi[2] auf die jodometrische Ermittlung des im Berylliumammoniumarsenat gebundenen AsO_4^{3-} gegründet. Diese Methode hat den Vorteil, daß — im Gegensatz zur gravimetrischen Bestimmung von Beryllium als Pyrophosphat — Alkali-Ionen nicht stören. — *Ausführung.* Zu einer Lösung eines Berylliumsalzes (Chlorid, Nitrat oder Sulfat), entsprechend 0,01—0,02 g Be^{++} in 250 ml, fügt man 5—10 g Ammoniumchlorid oder -nitrat und, nach erfolgter Auflösung, 5 g Diammoniumarsenat. Wenn dieses Salz gelöst ist, versetzt man das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 6 n Salpetersäure bis zum Umschlag von Methylrot nach Rot, entsprechend einem p_H-Wert von 4,2—4,5. Man erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation. Nun gibt man etwa 100 ml warmes Wasser zu, um das Endvolumen des Filtrats auf 140—150 ml zu bringen, stellt mittels 1,5 n Ammoniak auf p_H 6,5 (Umschlag von Methylrot nach Gelb) ein, fügt noch weitere 2—3 ml zu und erhitzt auf dem Wasserbade 30 min lang. Nach erneutem Zusatz von 4—5 ml Ammoniak läßt man die Lösung einige Stunden stehen, überzeugt sich von der Konstanz des p_H-Werts (6,5), filtriert, ohne das am Fällungsgefäß haftende Arsenat abzutrennen, und wäscht Gefäß und Filter 4 mal mit 1%iger Ammoniumnitratlösung von p_H 7, wobei man jedesmal 20—25 ml verwendet. Den Niederschlag bringt man in das ursprüngliche Gefäß zurück, setzt soviel Wasser zu, daß das Volumen etwa 140 ml beträgt, löst darin 5 g Kaliumjodid und fügt 45 ml konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach 5—6 min verdünnt man mit 150 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung, bis die Stärkeblaufärbung wenigstens 5 min lang nicht mehr wiederkehrt. In genau der gleichen Weise führt man eine Blindprobe durch. Die Differenz an verbrauchter ml Thiosulfatlösung rechnet man mit dem Faktor 0,000451 auf Gramme Be um. H. Freytag.

[1] Chem. Listy **47**, 1017—1022 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[2] Ann. Chimica **43**, 15—24 (1953). Univ. Turin.

Über die Extraktion von Beryllium nach Zusatz von Buttersäure mit organischen Lösungsmitteln aus wäßriger chloridhaltiger Lösung berichten A. K. Sundaram und S. Banerjee[1]. Von den verwendeten Lösungsmitteln: Äther, Benzol, Chloroform, Amylacetat, Äthylacetat und Tetrachlorkohlenstoff eignet sich Chloroform am besten. 10 ml einer Lösung, die 30,7 mg BeO als Chlorid gelost enthält, werden mit 10 ml Wasser verdünnt und mit Ammoniak auf einen p_H-Wert von 9,3—9,5 gebracht; man fügt 10—15 ml 80%ige Buttersäure hinzu und schüttelt in einem Schütteltrichter 3—5 min mit 50 ml Chloroform. Nach einmaliger Extraktion enthält die Chloroformschicht 94% des Berylliums, nach viermaliger Extraktion unter den beschriebenen Bedingungen sind 99% des Berylliums aus der wäßrigen Schicht extrahiert. Die Reproduzierbarkeit beträgt 2%. K. Brodersen.

Calcium. *Eine photometrische Titration von Calcium mit Kaliumphthalat in Gegenwart eines großen Überschusses von Magnesium* haben M. Bobtelsky und I. Bar-Gadda[2] ausgearbeitet. *Ausführung.* 10 ml einer Lösung von Calciumnitrat oder Calciumchlorid in mindestens 90%igem Alkohol, entsprechend etwa 10 mg Ca, werden tropfenweise mit einer 0,1 m 90%igen alkoholischen, neutralen Kaliumphthalatlosung aus einer Mikrobürette mit 0,01 ml-Teilung unter starkem Rühren titriert. Der Endpunkt wird graphisch durch Aufnahme einer Durchlässigkeitskurve in einem Photometer oder „Heterometer" (spez. für photometrische Titrationen eingerichtet) ermittelt. Das Titrationsgefäß hatte im vorliegenden Falle 3,6 cm ⌀ und eine Schichtdicke von 1 cm. Das Durchlässigkeitsmaximum wurde bei einem Verhältnis von Calcium : Phthalat von 1:1 ermittelt. Die optische Durchlässigkeit wächst mit steigender Temperatur, der Äquivalenzpunkt ändert sich dadurch aber nicht. Ein 10molarer Überschuß an Magnesium hat keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Bei größeren Magnesiumgehalten findet man den Äquivalenzpunkt vor dem theoretischen Punkt. Der Titrationsfehler wird mit etwa 1% angegeben. H. Pohl.

Eine indirekte colorimetrische Methode zur Calcium- bzw. Oxalatbestimmung geben F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und E. Fernández-Caldas[3] an. Zur Oxalatbestimmung wird das Verblassen des Eisensalicylatkomplexes durch Oxalat-Ionen in Gegenwart von $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol Oxalat gemessen. Der Fehler beträgt maximal $\pm 4\%$. Tartrat stört nicht, Citrat gibt größere Plusfehler. Zur Calciumbestimmung fällt man mit einem Oxalatüberschuß und bestimmt das überschüssige Oxalat wie oben. Für Calciummengen von 1,2—2,2 mg erreicht man eine Genauigkeit, die etwa der der Oxalatbestimmung entspricht. Magnesium stört nicht. — *Ausführung. 1. Bestimmung von Oxalat.* In einen 50 ml-Meßkolben bringt man höchstens 20 ml der Untersuchungslösung, die 0,25 bis $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol $C_2O_4^{--}$ enthalten sollen und gibt 20 ml Reagens dazu. Dieses stellt man her, indem man 500 ml Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (1 ml entspricht 0,1 mg Fe_2O_3) mit 250 ml 1%iger Natriumsalicylatlösung vermischt, mit Ammoniak 1:1 bis zum Auftreten einer gelben Farbe versetzt, dann noch 10 Tropfen NH_3 im Überschuß hinzufügt und mit Essigsäure 1:1 auf 1 Liter auffüllt. Man ergänzt die Probe mit Wasser auf 50 ml und mißt die optische Dichte der Lösung mit einem Photocolorimeter unter Benutzung eines Grünfilters. Den Gehalt an Oxalat entnimmt man einer Eichkurve. *2. Bestimmung von Calcium.* 2 ml der sauren Ca-Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 6 ml 10^{-2} m Natriumoxalatlösung vermischt, mit wenigen Tropfen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 526—529 (1953). Atomic Energy Comm., Bombay (Indien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 168—170 (1953). Hebrew Univ., Jerusalem.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 583—585 (1953). Univ. und High Counc. Sci. Res., Madrid (Spanien).

NH_3-Lösung die Lösung schwach alkalisch gemacht, auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt, $^1/_2$ Std stehen gelassen und 15 min zentrifugiert. 5 ml der überstehenden Flüssigkeit werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 20 ml Reagens (s. o.) versetzt, mit Wasser wird auf 50 ml aufgefüllt und wiederum die optische Dichte der Lösung gemessen. Die Ergebnisse werden aus Eichkurven entnommen. Bei Anwesenheit von weniger als 0,4 mg Ca nimmt man nur 2 ml Oxalatlösung. In Gegenwart von Magnesium behandelt man 2 –6 ml Analysenlösung mit 3 ml 0,04 m Natriumoxalatlösung in einem Zentrifugenglas mit wenig Ammoniak und fällt auf 10 ml auf. Nach dem Zentrifugieren entnimmt man 2 ml und arbeitet wie oben beschrieben weiter. Die Methode kann auch auf die Analyse von pflanzlichem Material angewandt werden. K. Brodersen.

Für den Nachweis der Erdalkalimetalle im Laufe der qualitativen Analyse beschreibt J. Faucherre[1] ein Verfahren, bei welchem die schweren Metalle durch Zugabe von Trilon B (Äthylendiamintetraacetat) komplex in Lösung gehalten werden und in dieser Form den Erdalkalinachweis nicht stören. Nur Sn^{4+} und Sb^{5+} geben keine Trilonkomplexe. Sie fallen aus der essigsauren Lösung in Form der Hydroxyde aus, die man heiß abfiltriert. Als neues Nachweisreagens für Barium wird das *Kaliumkrokonat* empfohlen, das viel beständiger ist als das bekannte Rhodizonat und ebenso empfindlich reagiert wie dieses. Barium fällt mit Krokonat als strohgelber, gut kristallisierender, seidenglänzender Niederschlag aus. Strontium und Calcium werden im Filtrat wie üblich als Sulfat, bzw. Oxalat nachgewiesen. Zum Magnesiumnachweis dient die Thiazolgelbreaktion, die aber in Gegenwart von Trilon B nur bei gleichzeitigem Zusatz eines Überschusses an Barium-Ion eintritt. Man versetzt 3 Tr. der ursprünglichen Lösung mit 2 Tr. 3%iger Lösung von Trilon B in n Natronlauge, 3 Tr. 0,1%iger wäßriger Lösung von Thiazolgelb, mischt und teilt in 2 Hälften, um eine Vergleichslösung zu haben. Nun setzt man tropfenweise gesättigte Bariumnitratlösung (5–10 Tr.) zu, bis gegebenenfalls die charakteristische rote Färbung oder der rote Niederschlag gegenüber der Vergleichslösung festzustellen ist. Das beschriebene Nachweisverfahren der Erdalkalimetalle ist nicht sehr empfindlich; es ist vorwiegend für den Anfängerunterricht in der qualitativen Analyse bestimmt, in welchem die zu untersuchenden Salzgemische die einzelnen Bestandteile in ungefähr gleicher Größenordnung enthalten. H. Kurtenacker.

Für die Trennung von Calcium und Strontium in der qualitativen Halbmikroanalyse schlägt R. B. Hahn[2] die Fällung des Strontiums durch 72%ige Salpetersäure vor. Nach Abtrennung etwa vorhandenen Bariums als Chromat werden Calcium und Strontium als Carbonate gefällt und durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit befreit. Man fügt zum Niederschlag tropfenweise konz. Salpetersäure bis zur Auflösung, setzt einen Überschuß von 5 ml hinzu, rührt stark und beläßt 10 min in einem kalten Wasserbad. Dann zentrifugiert man und weist im Zentrifugat Calcium als Oxalat nach. Der abzentrifugierte Niederschlag wird mit 3 ml heißem Wasser gelöst und Strontium mit 5 Tr. 1 m Ammoniumsulfatlösung nachgewiesen. 1 mg des einen Ions kann neben 50 mg des anderen Ions noch aufgefunden werden. Barbara Grüttner.

Eine Schnellbestimmung von Calciumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd und Calciumcarbonat in gelöschtem Kalk wird von R. Sersale und Elvira Gregorio[3] auf thermogravimetrischem Wege mittels der von V. Cirilli konstruierten Thermowaage mit photographischer Registrierung empfohlen. Die Aufzeichnung der

[1] Bull. Soc. chim. France **1953**, 900—902. Sorbonne, Paris.
[2] J. chem. Educat. **30**, 349 (1953). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).
[3] Ann. Chimica **42**, 417—424 (1952). Univ. Neapel.

Kurven erfolgt in einem Koordinatensystem, auf dessen Abszisse die Zersetzungstemperatur und auf dessen Ordinate der Gewichtsverlust der Probe in Gramm aufgetragen wird. Die erhaltenen Kurven zeigen Stufen, deren Höhen der thermischen Zersetzung der einzelnen Verbindungen in der Reihenfolge $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ entsprechen. Die so gewonnenen Werte stimmen mit den in üblicher Weise chemisch erhaltenen recht gut überein. H. Freytag.

Zink. *Eine kritische Prüfung der Zinkbestimmung mit Ferrocyanid*, die Mary R. Richardson und A. Bryson[1] anstellten, führte zu folgendem Ergebnis. Die Zinklösung soll wenigstens 0,4 mg Zn je ml enthalten, mindestens 1,7—2,1 n an H_2SO_4 sein, 1—2 g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 ml Lösung enthalten und 2—4 Tr. einer 1%igen Lösung von sowohl Kaliumcyanoferrat (III) als auch Diphenylbenzidinsulfat auf 100 ml Lösung zugesetzt bekommen. Man titriert dann bei Zimmertemperatur mit Kaliumcyanoferrat(II)lösung, bis der Indicator seine Farbe von purpur nach gelbgrün ändert. Werden kleinere Mengen als 30 mg Zn titriert, sollte man die Titration nicht zu schnell ausführen und insbesondere am „falschen Endpunkt" etwas warten und nur tropfenweise die Titrationslösung zugeben. Bei größeren Zinkmengen kann wie üblich schnell titriert werden. Bei Gegenwart von 30—300 mg Zn erhält man 0,8—0,2% zu niedrige Werte, bei kleineren Zinkmengen bis zu —1,5% betragende Fehler. Die Fehler werden vermieden, wenn die Cyanoferrat(II)-Lösung auf eine Zinklösung bekannten Gehaltes eingestellt wird. — Es stören die Titration: Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{3+}, Al^{3+}, NO_2^-, $S_2O_3^{--}$. K. Brodersen.

Zur Zink-Cadmiumtrennung empfehlen A. Bryson und S. L. Lowy[2] die Behandlung der Lösung mit fein verteiltem Kupfer in Gegenwart eines Überschusses an KCN und Seignette-Salz. Cadmium scheidet sich als Metall auf dem Kupfer ab, während das Zink in Lösung bleibt. 6—160 mg Zn können bei Gegenwart von 220 mg Cd auf $\pm 0{,}5\%$ genau, 5—150 mg Cd bei Gegenwart von 160 mg Zn auf etwa $\pm 0{,}5\%$ genau bestimmt werden. — *Ausführung. Zur Herstellung des aktiven Kupfers* reduziert man Kupferoxyd in einem Porzellanrohr, dem ein Blasenzähler angeschlossen ist, mit Wasserstoff, der durch alkalische Permanganatlösung und konz. Schwefelsäure gewaschen worden ist. Man erhitzt mit einem Bunsenbrenner, der anfangs beim Wasserstoffeintritt steht, schiebt den Brenner langsam mit fortschreitender Reduktion unter dem ganzen Rohr entlang, bis sich kein Wasser mehr am Ausgang des Rohres kondensiert. Nunmehr läßt man im Wasserstoffstrom abkühlen, pulverisiert schnell im Mörser und bewahrt das Pulver in einer verschlossenen Flasche auf. — *Zink-Cadmiumtrennung.* Die nicht mehr als je 0,5 g Zink und Cadmium als Sulfate enthaltende Lösung wird mit Na_2CO_3 (fest) neutralisiert, ein 10facher Überschuß an KCN in bezug auf die Summe des vorhandenen Zn und Cd zugefügt und nach dem Zugeben von 10 g K-Na-Tartrat mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Zur fast siedenden Lösung gibt man in kleinen Anteilen das rote Kupferpulver bis neu zugegebenes Kupfer auch nach einigen Minuten Kochen sich nicht durch abgeschiedenes Cd grau färbt, sondern rot bleibt. Diese Operation nimmt 15—30 min in Anspruch, worauf filtriert wird. — *Zinkbestimmung.* Zum Filtrat, das ein Volumen von 150—200 ml haben soll, gibt man 20 ml 5 n NaOH-Lösung, erhitzt zum Sieden, fügt 25 ml 10%ige Na_2S-Lösung dazu und läßt nach kurzem Aufkochen noch 1—3 Std in der Wärme stehen. Nach dem Abfiltrieren wäscht man das ZnS mit 60—80 ml 2%iger NaCl-Lösung, löst es in 50 ml 5 n Schwefelsäure, verkocht den Schwefelwasserstoff und verdünnt nach dem Abkühlen mit 80 ml Wasser. Nun fügt man 2 g Ammoniumsulfat, 4 Tr. einer 1%igen Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung in Wasser und 4 Tr. einer 1%igen Lösung

[1] Analyst (London) **78**, 291—299 (1953). Univ. of Technol., Sidney (Australien).
[2] Analyst (London) **78**, 299—303 (1953). Univ. of Technol., Sidney (Australien).

von Diphenylbenzidin in konz. H_2SO_4 zu und titriert mit 0,05 m Cyanoferrat(II)-Lösung bis zum Indicatorumschlag purpur-gelbgrün. Zur *Cadmiumbestimmung* gibt man zu dem mit Cd beladenen Cu 10 ml 10%ige KCN-Lösung, 1 ml 3%ige H_2O_2-Lösung und 1 ml 5 n NaOH-Lösung. Nach einigen Minuten wiederholt man die Extraktion des Cd mit 5 ml 10%iger KCN-Lösung und den gleichen Mengen H_2O_2 und NaOH. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Extraktion quantitativ erfolgt ist, gibt man 10 ml 5 n Natronlauge dazu, verdünnt auf 200 ml mit Wasser, kocht H_2O_2 weg, fügt 20 ml 10%ige Na_2S-Lösung zu, läßt 30 min in der Wärme stehen und filtriert. Nach dem Waschen mit 2%iger NaCl-Lösung löst man das CdS in 30 ml heißer 2 n Salzsäure, filtriert von eventuell ungelöst zurückbleibendem CuS ab, fällt das Cd als Oxinat und wägt nach dem Trocknen bei 100—105° C in einem Glasfiltertiegel als $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 1{,}5\,H_2O$. K. Brodersen.

Quecksilber. *Für den qualitativen Nachweis von Quecksilber(I)-Ionen* benützt F. Lucena-Conde[1] die Tatsache, daß Fe^{III}-Salze in Gegenwart eines Thiocyanatüberschusses von Hg^{I}-Ionen reduziert werden. Die so gebildeten Fe^{II}-Ionen werden nach Maskierung von $Fe(SCN)_3$ mit Fluorid mit o-Phenanthrolin oder, nach Maskierung mit Weinsäure, mit Dimethylglyoxim nachgewiesen. *Ausführung.* 0,5 ml der zu prüfenden Lösung (neutral oder ganz schwach sauer) werden in einem Mikroröhrchen mit 1 Tr. 10%iger KSCN-Lösung und 1 Tr. 1%iger $FeCl_3$-Lösung versetzt. Man schüttelt und gibt entweder 1 oder 2 Tr. 20%ige KF-Lösung (bis zur Entfärbung) und 2 Tr. gesättigte wäßrige o-Phenanthrolinlösung zu oder 4 Tr. 20%ige Weinsäurelösung, 3 Tr. 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung und 4 Tr. 8 m Ammoniak. Ein roter Niederschlag, welcher mit Amylalkohol extrahierbar ist, bzw. eine rote Färbung zeigen Hg^{I} an. Gleichzeitig wird ein zweiter Versuch ohne Thiocyanatzusatz gemacht. Fällt dieser positiv aus, kann man einwertiges Quecksilber auf diesem Weg nicht nachweisen. Da Chlor-Ionen nicht stören, ist es möglich, die Reaktion mit einem Hg_2Cl_2-Niederschlag (1. Gruppe der qualitativen Analyse nach dem klassischen Schema) durchzuführen. Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, VO_3^-, $PtCl_6^{2-}$, Fe^{2+}, Sn^{2+}, sowie Fluoride und Tartrate stören. — Metallisches Quecksilber kann mit Hilfe der gleichen Reaktion nachgewiesen werden; der Nachweis ist zwar empfindlich, aber nicht sehr selektiv. Für den Nachweis von Quecksilberdämpfen in Gasen kann der Test jedoch wertvoll sein. H. Schmidt.

Aluminium. *Über neue Nachweise von Aluminium durch Fluorescenz* berichtet Z. Holzbecher[2]. Untersucht wurden die Reaktionen von *Salicylaldehyd* und *2-Oxynaphthaldehyd-(1)* sowie ihren Derivaten. Am besten eignet sich Salicyliden-o-aminophenol(I), mit dem noch 0,05 μg Al in 5 ml durch grüngelbe Fluorescenz nachweisbar sind. Allgemein wurde festgestellt, daß die Derivate des Salicylaldehyds empfindlichere Fluorescenzreaktionen liefern als die Verbindungen der Oxynaphthaldehydreihe. — *Nachweis im Reagensglas.* Zu 5 ml neutraler Al-Lösung fügt man 0,5 ml 5%ige Natriumacetatlösung und 1 Tr. 5%ige Essigsäure, um auf p_H 5—5,5 einzustellen. Hierauf versetzt man mit 3—5 Tr. der 0,1%igen Reagenslösung in Äthanol und säuert nach dem Vermischen mit 0,5—1 ml 0,2 n Salpetersäure oder Salzsäure an. Nach 5 min vergleicht man die gelbgrüne Fluorescenz mit der einer Blindprobe. Im Tageslicht sind so 2 μg Al 5 ml feststellbar, im UV-Licht 0,05 μg Al in 5 ml. *Auf der Tüpfelplatte.* 1 Tr. der zu prüfenden neutralen Lösung vermischt man mit 1 Tr. Reagenslösung und säuert mit 1 Tr. 5%iger Essigsäure an. Die Empfindlichkeit im Tageslicht beträgt 0,5 [A] 0,03, unter der Analysenquarzlampe 0,005 [A] 0,03 Al. *Auf Filtrierpapier.* Sch. & Sch.-Weißband wird mit der 0,1%igen Reagenslösung I getränkt. Nach dem Trocknen tüpfelt man mit 1 Tr.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 8—14 (1952). Univ. Madrid.
[2] Chem. Listy **47**, 680—688 (1953) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.

neutraler zu prüfender Lösung an und trocknet. Bei Anwesenheit von Al zeigt sich der Tüpfel hellgrün fluorescierend auf gelbgrün fluorescierendem Grunde (Empfindlichkeit im filtrierten UV: 0,01 [B] 0,03). — Neutrale Lösungen verschiedener Metalle, die durch das Reagens Alkohol enthalten, fluorescieren bei Anwesenheit von Zn- oder Pb-Salzen ebenfalls schwach gelbgrün. Beim Ansäuern verschwindet jedoch die Fluorescenz im Gegensatz zu der durch Al verursachten. Fluoride vernichten die Fluorescenz. Neben 50000 μg Ammoniumcitrat (zum Binden von Begleitmetallen) in 5 ml Lösung sind noch immer 3,5 μg Al nachzuweisen. Die Be- und Zr-Salze fluorescieren mit dem Reagens blaugrün bzw. grün, auch nach Zugabe von Säure. Die Empfindlichkeit beträgt 30 μg Be und 150 μg Zr je 5 ml Lösung. Al ist daher auch neben diesen Metallen nachweisbar. Mit Hilfe einer Aluminiumsalz-Standardlösung und Behandlung der Vergleichs- und Prüflösungen wie beim Nachweis läßt sich Al fluorimetrisch bestimmen. In Salzen, die es als Verunreinigung aufwiesen, ist es mit etwa 50 Rel.-% bestimmbar. H. Freytag.

Über den Einfluß der Kieselsäure auf die Aluminiumbestimmung nach der o-Oxychinolinmethode berichtet S. K. Dubrovo[1]. Zu diesem Zweck wurde die Abhängigkeit der Bestimmungsgenauigkeit vom Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ untersucht, wenn man Lösungen analysiert, welche 1,5 –16 mg Al_2O_3 und Kieselsäure im Gewichtsverhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ — 1:0,1 bis 1:4 enthalten. Es werden nur dann befriedigende Resultate erhalten, wenn die Kieselsäure in echter molekularer Lösung vorliegt. In Gegenwart von polymerisierter Kieselsäure sind die Ergebnisse abhängig von dem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$. Ist dieses größer als 1:4, so werden um 10% und mehr zu hohe Resultate erhalten. Es ist daher zweckmäßig die Analysenlösung vor der Aluminiumbestimmung mit n Natronlauge zu behandeln, um Kieselsäure in molekulare Form überzuführen. Man setzt 5—6 ml Natronlauge im Überschuß zu. Der relative Bestimmungsfehler liegt bei der vorhergehenden Behandlung mit Natronlauge unter 3%, der relative Fehler bei der Oxychinolinmethode bei 2%. A. Trofimow.

Zur Entfernung der bei der Bestimmung von Aluminium mit Oxychinolin störenden Elemente schlagen F. F. Miller, K. Gedda und H. Malissa[2] disubstituierte Dithiocarbaminate vor. Die Elemente: Silber, Kupfer, Nickel, Tellur, Wismut, Gold, Cadmium, Kobalt, Eisen, Quecksilber, Mangan, Blei, Antimon, Zinn, Selen, Thallium, Vanadium und Zink können so entfernt werden, und zwar werden sie entweder ausgefällt oder mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Auf diese Weise können Kupferlegierungen mit einem Aluminiumgehalt von 1—10% analysiert werden. — *Ausführung. I. Extraktion der störenden Elemente.* 1 ml der Lösung (p_H 3—4), der etwa 1 mg der Legierung enthält, wird mit 3 ml einer wäßrigen 5%igen Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung versetzt und 3mal mit je 3 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung, die das gesamte Aluminium enthält, wird mit Salzsäure auf p_H 5 gebracht (Methylrot) und zur Zerstörung des überschüssigen Carbaminats auf 80° C erwärmt. Zur klaren, schwach gelbgrünen Lösung gibt man dann 0,2 ml Oxinlösung (5 g Oxin in 12 g Eisessig und 83 g Wasser), filtriert, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, durch ein Filterstäbchen und wäscht mit 4 ml 1%iger heißer Ammoniumacetatlösung aus. Unter Erwärmen wird mit 2 ml 3 n Salzsäure gelöst, 1 ml 20%ige Kaliumbromidlösung und 0,5 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung zugegeben. Unter magnetischer Rührung versetzt man mit 0,2 ml 50%iger Kaliumjodidlösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator. *II. Fällung der störenden*

[1] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chemie) **25**, 1151—1156 (1952) [Russisch].

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 373 –382 (1953). Techn. Hochschule, Graz und Lab. Svenska Metallverken, Västeras (Schweden).

Elemente. 1—8 mg der Legierung werden in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und mit Wasser verdünnt. Zu 1 ml dieser Lösung mit etwa 80 μg Al gibt man 1 ml 20%ige Ammontartratlösung, bringt mit Ammoniak (1:2) auf p_H 5—7 (Bromthymolblau) und fällt mit 3—5 ml 5%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung. Wenn sich der Niederschlag zusammengeballt hat, wird durch ein Filterstäbchen abgesaugt und die Lösung mit 3 n Salzsäure auf p_H 5 gebracht (Methylrot). Nachdem bei 80° C das überschüssige Fällungsmittel zerstört ist, wird, wie oben beschrieben, das Aluminium mit Oxin bestimmt. Die Beleganalysen zeigen Fehler bis zu +6 und −3% bei der Extraktion und +11 sowie −0,6% bei der Fällung. Diese Werte sind aber tragbar, da es sich um Legierungen mit Aluminiumgehalten bis herunter zu 1% Al handelt und die Einwaagen nur einige mg betragen. G. Denk.

Zur maßanalytischen Schnellbestimmung von Aluminium versetzt I. Sajó[1] die Versuchslösung mit überschüssiger 0,05 n Komplexon III-Lösung. Es wird gegen Phenolphthalein mit n Schwefelsäure neutralisiert, mit einer Acetatpufferlösung der p_H-Wert auf 5—7 eingestellt, etwa 1 g mit Kaliumnitrat verriebenes Eriochromcyanin (500:1) zugegeben und der Komplexonüberschuß mit 0,05 n Zink- oder Cadmiumsulfatlösung gemessen. Kieselsäure stört, Mangan-, Titan-, Calcium-, Magnesium-, Chlor-, Sulfat- und Carbonat-Ionen stören nur in größeren Mengen. J. Plank.

Für die acidimetrische Analyse von Natriumaluminat, die die Schnellbestimmung von Carbonat, Hydroxyd und Aluminium in einer Probe mittels Phenolphthalein gestattet, geben H. L. Watts und D. W. Utley[2] ein Verfahren an, das scharfe, gut reproduzierbare Werte liefert. Man erhält zuerst Carbonat mittels Fällung als Bariumsalz und Titration mit Säure. Darauf bestimmt man Totalhydroxyd (freies und gebundenes Hydroxyd) im Filtrat nach Zusatz von Natriumtartrat mittels Salzsäure. Endlich wird Aluminium mit Kaliumfluorid bestimmt. Ganz genaue Hydroxydwerte können, wenn erforderlich, in Anwesenheit von Carbonat in einer Sonderprobe im p_H-Meßgerät erhalten werden. Verunreinigungen wie Chlorid, Sulfat, Silicat, Fluorid und Phosphat in der üblichen Höhe stören nicht. Sind von den drei letztgenannten größere Mengen vorhanden, so bestimmt man die nötigen Korrekturen aus synthetischen Lösungen mit bekannten Zusätzen. — *Verfahren.* Von der zu untersuchenden Natriumaluminatlösung verdünnt man eine 0,10 bis 0,30 g Aluminium entsprechende Menge in einem 400 ml-Becher auf 100 ml mit CO_2-freiem Wasser. Man fällt daraus mit 25 ml 10%iger Bariumchloridlösung Carbonat aus. Unter Zugabe von Papierpülpe filtriert man durch starkes Spezialfilter und Platinconus ab und wäscht mit CO_2-freiem 1% Bariumchlorid enthaltendem Wasser gründlich aus. Das Filtrat ergänzt man auf 200—300 ml. Das gefällte Carbonat mit Pülpe versetzt man im Becher mit etwa 200 ml heißem Wasser, fügt den doppelten Überschuß an Standardsäure zu und erhitzt auf der Heizplatte, bis das Carbonat gelöst und CO_2 ausgetrieben ist. Gegen 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung als Indicator titriert man dann den Überschuß an Säure mit Lauge auf erste Rosafärbung. — Zu obigem Filtrat von der Bariumcarbonatausfällung setzt man Standardsalzsäure bis zum Auftreten einer dem freien Hydroxyl entsprechenden Trübung, notiert die dazu verbrauchten ml, darauf gibt man 25 ml 25%ige neutrale Natriumtartratlösung und Phenolphthalein zu, worauf sich Totalhydroxyd bei Titration bis zum ersten Indicatorumschlag ergibt. — Die erhaltene Lösung versetzt man mit der dreifachen Menge Salzsäure, als schon zwischen Trübungs-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 319—320 (1953) [Ungarisch]. Forsch.-Inst. Eisenindustrie, Budapest.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 864—867 (1953). Aluminium Res. Lab., East St. Louis, Ill. (USA).

beginn und Titrationsendwert von Hydroxyd zugegeben wurden; dazu fügt man noch einen Überschuß von 4—6 ml Säure. Man rührt dann 40 ml 50%ige neutrale Kaliumfluoridlösung ein, wartet einige Sekunden die völlige Fällung von Fluoraluminat ab und titriert endlich zur Aluminiumbestimmung mit Standardlauge bis zum ersten Auftreten von Rosa zurück. H. Zellner.

Die fluorimetrische Bestimmung von Aluminium mit Hilfe einer 2%igen Lösung von *8-Oxychinolin* in n Essigsäure führen E. Goon, J. E. Petley, W. H. McMullen und S. E. Wiberley[1] durch. Der gebildete grün fluorescierende Al-Komplex wird mit Chloroform ausgeschüttelt und mit Hilfe von Standardlösungen ausgewertet. Die Eichkurve ist zwischen 0,2 und 12 μg 50 ml $CHCl_3$ linear. Stähle und Bronzen mit Al-Gehalten zwischen 0,05 und 1,07% wurden mit einer Salpetersäure-Perchlorsäuremischung aufgeschlossen und durch Elektrolyse an der Hg-Kathode in schwefelsaurer Lösung von Ballaststoffen befreit. Die resultierende Lösung wurde dann auf p_H S = 1,5 eingestellt, mit der Oxychinolinlösung versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Dauer der Doppelbestimmung beträgt 2 Std, die Genauigkeit 0,8—2%. Der Komplex ist lichtempfindlich. Einfluß von p_H, Temperatur und Zeit sind gering; von Anionen stören Citrat und Tartrat erheblich, Acetat, Chlorid, Perchlorat und Sulfat nicht. Von Kationen stören Eisen, Vanadin und Titan durch Fluorescenzlöschung. Eisen wird durch die Elektrolyse größtenteils beseitigt, die Mengen an Titan und Vanadin sind so klein, daß sie durch Vergleichslösungen erfaßt und eliminiert werden können. Optische Einrichtung: Klett-Fluorimeter 2070, mit Glasküvetten 14 × 54 × 57 mm, Corning-Filter 5970 für Isolierung von 365 mμ-Komplementärfilter mit 80% Durchlaß für Wellenlängen über 450 mμ. Die Empfindlichkeit ist mehrfach größer als die der spektrographischen Methode und doppelt so groß wie die der Phosphorwolframsäuremethode. J. Eisenbrand.

O. A. Kenyon und H. A. Bewick[2] berichten *über eine photometrische Aluminiumbestimmung in Alkalihydroxyden*. Man mißt die Absorption von Aluminiumoxinat, das mit Chloroform extrahiert wurde. Die hier beschriebene Methode ist eine Abänderung der von S. E. Wiberley und L. G. Bassett[3] gegebenen Arbeitsvorschrift. — *Ausführung*. Man säuert die Proben mit Salzsäure auf $p_H < 4$ an. Alkaliproben, die Kieselsäure enthalten, werden zunächst in Wasser gelöst und dann in die entsprechende Menge Säure gegeben, um das Ausfallen der Kieselsäure zu verhindern. Aliquote Teile der Probelösungen mit maximal 200 μg Aluminiumoxyd werden mit 3 ml 10%iger Weinsäure, 2 ml Acetatpufferlösung (20%iges Ammoniumacetat in 1 n Ammoniak), 2 ml Oxinlösung (2%ig in n Essigsäure) versetzt und der p_H-Wert mit Ammoniak auf 6,6 ± 0,2 eingestellt. Man digeriert die Probe für 15 min bei 60–70° C im Wasserbad und kühlt danach ab. Falls Cu, Fe und Ni entfernt werden müssen, stellt man zunächst den p_H-Wert mit Salzsäure (1:3) auf 2,8 ein und extrahiert 2mal mit je 10 ml Chloroform die Störelemente. Falls auch noch Mangan zugegen ist, bringt man anschließend den p_H-Wert der wäßrigen Phase mit Ammoniak auf 5,7 und arbeitet wie oben beschrieben weiter. Nach der Fällung verdünnt man auf 80 ml und extrahiert das Aluminiumoxinat mit 2mal 10 ml Chloroform. Man filtriert die Extrakte durch ein trockenes Filter, um Wasserreste zu entfernen, füllt mit Chloroform auf 50 ml auf und bestimmt die Absorption bei 390 mμ in 10 mm-Küvetten. Die Eichkurve wird mit bekannten Aluminiumlösungen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. 0,3 g Weinsäure dürfen bei

[1] Analyt. Chemistry **25**, 608–610 (1953). Rensselaer Polytechn. Inst., Troy, N. Y. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1826–1827 (1952). Allied. Chemical & Dye Corp., Syracuse, N. Y. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **21**, 609 (1951); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951/52).

der Aluminiumbestimmung gerade noch in 80 ml vorhanden sein; diese Menge bindet etwa 6 μg Fe, größere Eisenmengen zeigen sich durch dunkelgrüne Färbung am Ende der 1. Extraktion. Der Analysenfehler liegt bei der Bestimmung von 100 μg Al_2O_3 maximal bei $\pm$ 0,4 μg.

Über eine spektrophotometrische Al-Bestimmung in Thorium durch Extraktion des Al-Oxinates mit Chloroform berichten D. W. Margerum, W. Sprain und Ch. V. Banks[1]. *Ausführung.* Man löst 1 g Thorium durch Erwärmen in 50 ml HNO_3 1:1 und 1—2 ml Kieselfluorwasserstoffsäure (1 ml 30%ige H_2SiF_6-Lösung auf 2 l) und dampft den Säureüberschuß weg. Nach dem Auffüllen auf 100 ml entnimmt man 25 ml und gibt diese in ein Gemisch von 25 ml verdünnter Acetatlösung (200 g Ammonacetat + 100 ml konz. Essigsäure auf 1 l), mit 20 ml 0,1%iger wäßriger 1,10-Phenanthrolinlösung, 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 10 ml 0,24 m 4-sulfobenzolarsinsaurem Natrium. Man verdünnt danach auf etwa 100 ml und stellt auf einen p_H-Wert von 4,0 ein. Die Lösung bleibt 15—20 min stehen, um den Eisen(II)-Phenanthrolinkomplex voll auszubilden. Jetzt extrahiert man 3 min lang mit 20,0 ml 1%iger Oxinlösung in Chloroform das Al. Nach dem Absetzen der Phasen läßt man den Chloroformextrakt in einen mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyer-Kolben ab, der 1—2 g wasserfreies Natriumsulfat enthält, schüttelt gut durch und wartet 15 min. Dann bestimmt man die Absorption bei 390 mμ gegen einen Blindansatz, der die gleiche Behandlung durchgemacht hat. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Al-Testlösung (0—120 μg) unter Zusatz von 0,25 g Al-freiem Thorium (als Nitrat) aufgestellt. Für den angegebenen Bereich gilt das Lambert-Beersche Gesetz. Bei Gegenwart von größeren Mengen von Störelementen arbeitet man wie folgt. 2—3 g Thorium bringt man wie oben angegeben in Lösung, zu einem aliquoten Teil (etwa 1 g Th) fügt man 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung und 20 ml 1,10-Phenanthrolinlösung und wartet 5 min. Dann gibt man 100 ml konz. Acetatlösung zu (600 g Ammoniumacetat + 600 g konz. Essigsäure auf 2 l. Die Lösung wird mit 3$\times$100 ml 1%iger Oxinlösung gereinigt und dann das Oxin mit mehreren 100 ml Portionen Chloroform extrahiert, bis die wäßrige Phase farblos ist) und stellt auf p_H 4,80 ein. Man extrahiert das Al mit 20,0 ml Oxinlösung und schüttelt anschließend den Extrakt mit einem Gemisch aus 25 ml verd. Acetat-, 20 ml 1,10-Phenanthrolin-, 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung und 50 ml Wasser. Nach Abtrennung des Oxinextraktes und Trocknung wird die Absorption gegen einen genau so behandelten Blindansatz bei 390 mμ gemessen. Wenn Zn, Cu, Co und Ni anwesend sind, schüttelt man den zweiten Extrakt mit 100 ml Waschlösung (40 g NH_4NO_3 + 20 g KCN + 10 ml konz. Ammoniak auf 1 l), dann trennt man den Extrakt ab, trocknet und mißt die Absorption bei 385 mμ (Absorptionsmaximum!) gegen einen Blindansatz. Bei dieser Methode wird der Einfluß der Essigsäure ausgeschaltet, es kann deshalb bei 385 mμ gemessen werden. Die Eichkurve stellt man dann unter den gleichen Bedingungen auf. Folgende Elemente in der Größenordnung von 100 μg stören die Bestimmung nicht oder nur wenig: Be, Mg, Na, K, Pb, Fe, Nd, Si, Ce, Mn, Ni, Cr, Bi, Zn, Ti, Co, Cu. Die Vergleichsanalysen mit spektralanalytisch bestimmten Al-Gehalten stimmten gut überein. H. Pohl.

Ein volumetrisches Mikroverfahren zur Thalliumbestimmung gibt P. H. Schulitz[2] an. Bei toxikologischen Thalliumbestimmungen fällt man nach Zerstörung des organischen Materials und der Abtrennung störender Substanzen das Thallium aus kleinem Volumen als TlJ aus. Das gefällte Thallium(I)-jodid wird zentrifugiert, die überstehende KJ-haltige Lösung dekantiert, zweimal mit 80%igem

[1] Analyt. Chemistry **25**, 249—252 (1953). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

[2] Angew. Chem. **65**, 599 (1953). Allg. Krankenhaus, Barmbeck bei Hamburg.

Alkohol gewaschen und zentrifugiert. Nun läßt man ein Gemisch aus je 1 ml Jodmonochlorid und 38%iger Salzsäure einwirken, bringt alles in ein verschließbares Reagensglas, das 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff enthält. Dabei löst sich Jod mit violetter Farbe im CCl_4. Man titriert je nach der Menge des Tl mit 0,01 n bzw. 0,0025 n KJO_3-Lösung auf Entfärbung. 1 ml 0,01 n KJO_3-Lösung = 0,341 mg Tl.

K. Brodersen.

Eine ultraviolettspektrophotometrische Cer-Bestimmung beschreiben G. Telep und D. F. Boltz[1]. Ce^{III}-Salzlösungen geben mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung einen löslichen Komplex, der durch Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxyd sehr leicht zu dem gelben Ce^{IV}-Komplex oxydiert wird. — *Ausführung.* Von einer Lösung, die maximal 0,10 mg Ce^{III} ml enthält und gerade sauer gegen Lackmus reagiert, wird ein entsprechender Teil in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert und mit genau 25 ml Kaliumcarbonatlösung (100 g 100 ml) versetzt. Man stellt durch Zugabe von 6 n Salzsäure (etwa 10 ml) auf einen p_H-Wert zwischen 10,1 und 10,5 ein, verdünnt mit bidestill. Wasser auf etwa 50 ml, fügt 1 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und schüttelt sorgfaltig durch. Die Messung der gelbgefärbten Lösung erfolgt gegen einen Chemikalienblindansatz bei 304 mμ in 10 mm-Quarzküvetten. Die Eichkurve von 0—30 μg Ce ml wird mit Cer(III)-testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die erhaltene Färbung erfüllt für den gegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz und ist mindestens 24 Std konstant; ihre Abhängigkeit von p_H-Wert und der Carbonatkonzentration wurde untersucht. Folgende Anionen und Kationen in der Großenordnung von 1 mg/ml zeigen einen zu vernachlässigenden Einfluß: Acetat, Arsenat, Bromat, Bromid, Hydrogensulfat, Chlorid, Chlorat, Citrat, Jodat, Stannat, Tartrat, Thiosulfat, Tetraborat, Li und Na. Ferner stören bis 10 μg ml Nitrat und Rhodanid sowie bis 90 μg Nickel nicht. Hexacyanoferrat, Chromat, Wolframat, Vanadat, Molybdat, Uranat, Zr, Cu, Cr^{III} und Ti^{IV} rufen in der Großenordnung von 100—10 μg ml zum Teil beträchtliche Störungen hervor. Eisen ergibt schon bei einer Konzentration von 2 μg/ml einen Fehler von 17%. Al, Ba, Ca, Cd, Pb^{II}, Mn^{II}, Ag, Sr und Zn werden durch die Carbonat-Salzsäuremischung gefällt oder geben eine Trübung. Der Analysenfehler beträgt 0,9%. H. Pohl.

Ein photometrisches Bestimmungsverfahren für seltene Erden empfehlen L. Holleck, L. Hartinger und D. Eckardt[2]. In ammoniakalischer Lösung bei Anwesenheit von Sulfosalicylsäure geben Ionen der seltenen Erden mit Aurintricarbonsäure eine Rotfarbung, deren Absorptionsmaximum etwa bei 510 mμ liegt. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. 6 μg ml sind mit einem Fehler unter 10% noch gut zu bestimmen. Nähere Einzelheiten über die Ausführung werden nicht gemacht. H. Pohl.

Zum mikrochemischen Nachweis von Zinn(II)-Ionen ist die Reaktion mit Oxydationsprodukten von *o-Aminophenol* geeignet. Nach E. Růžička[3] werden die durch Oxydation von o-Aminophenol mit verschiedenen Reagenzien erhaltenen rotbraunen Lösungen durch Zinn(II) smaragdgrün gefärbt. Die in Äther und Essigester ausschüttelbare Verbindung entsteht nur in stark saurer Lösung und verschwindet (scheinbar durch Oxydation) je nach der Zinnmenge in kürzerer oder längerer Zeit. — *Nachweis in der Proberöhre.* Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,2 ml der Reagenslösung. Diese wird hergestellt durch Lösen von 0,5 g o-Aminophenol in 100 ml Wasser, einstündiges Erhitzen der Lösung auf dem kochenden Wasserbad und Versetzen der heißen Lösung mit einer Mischung von 15 ml Salzsäure (1,18) und 35 ml Wasser. Die Farbe der zunächst rotbraunen

[1] Analyt. Chemistry **25**, 971—973 (1953). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).
[2] Angew. Chem. **65**, 347 (1953). Philos.-Theolog. Hochsch., Bamberg.
[3] Chem. Listy **47**, 1014—1016 (1953) [Tschechisch]. Univ. Olmütz.

Lösung verändert sich rasch in smaragdgrün. Ist weniger als 0,1 mg Sn^{II} vorhanden, wird die Lösung sofort farblos. In diesem Falle ist mit einem Blindversuch zu vergleichen. Die Empfindlichkeit beträgt 10[D]1, die Verdünnungsgrenze ist also 1:100000. Durch Ausschütteln in Äther wird die Empfindlichkeit auf 1[D]1 (1:1000000) erhöht. — Kupfer im Verhältnis Sn : Cu = 2:1 verlangsamt die Reaktion. Höhere Kupferkonzentrationen stören. Man maskiert dann das Kupfer mit Citronen- oder Weinsäure. — *Nachweis auf dem Filtrierpapier.* 1 Tr. Probelösung und 1 Tr. Reagenslösung werden auf Papier (Sch. & Sch. Nr. 589) zusammengebracht. Man beobachtet um die rotbraune Innenfläche einen rasch sich erweiternden blaßblauen Rand, der nach 1 bis 2 Std verschwindet. Kupfer stört wie oben. Die Empfindlichkeit ist 0,06[B]0,03, die Verdünnungsgrenze 1:500000. Vorher zugesetztes Chromat bildet mit dem Reagens eine braune Lösung, die sich wie das Reagens allein verhält. H. Kurtenacker.

Thorium. N. Eswaranarayana[1] trennt Thorium von den Ceriterden *mit 7-Oxycumarin-4-essigsäure.* Da bei einem p_H-Wert der Lösung unter 2,1 die Fällung nicht quantitativ ist, über 3,8 aber auch Ceriterden mit ausfallen, ist ein p_H-Wert zwischen 2,5 und 3,2 einzuhalten. Ist das Verhältnis Ceriterden:ThO_2 größer als 15, so muß der Niederschlag umgefällt werden. Man löst ihn dazu in 20 ml heißer Salzsäure (1:1), neutralisiert mit Ammoniak und fällt wieder. Im Monazitsand können Mengen von 1 mg Th durch eine einzige Fällung exakt bestimmt werden. Da die Zusammensetzung des Niederschlags kleinen Schwankungen unterworfen ist, muß er in ThO_2 überführt werden. — *Ausführung.* 200 ml einer neutralen Thoriumsalzlösung, entsprechend etwa 0,07 g ThO_2, werden zum Sieden erhitzt, mit 10 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung versetzt, und zur kochenden Lösung unter Umrühren etwa 2 g des Reagenses, gelöst in 100 ml kochendem Wasser, gegeben. Man kocht noch 2 min weiter und läßt dann abkühlen. Der Niederschlag, der im Laufe von 15 min auskristallisiert, wird durch Papierfilter filtriert (Whatmann 41), mit einer 0,1%igen Lösung des Reagenses in 2%iger NH_4Cl-Lösung gewaschen und zu ThO_2 verglüht. Fe^{III}, Ce^{IV} und größere Mengen Uran stören die Bestimmung. G. Denk.

Nitrat. *Zur Bestimmung in anorganischenSalzen* erhitzt man die Probe nach J. Datta[2] mit einem Gemenge von Kalk und Schwefel. Der Nitratstickstoff wird dabei quantitativ zu Ammoniak reduziert, das in der Vorlage wie üblich bestimmt wird. Bei den Schwermetallnitraten muß eine Behandlung mit Na_2CO_3 vorangehen, da sich sonst infolge vorzeitiger Zersetzung zu niedrige Resultate ergeben. Richtig ausgeführt liefert das Bestimmungsverfahren ebenso genaue Werte wie die bekannte Dewardasche Methode. — *Ausführung.* Man vermischt etwa 0,1 g der gut vorgetrockneten, fein gepulverten Nitratprobe mit ungefähr 1,7 g $Ca(OH)_2$ und 0,5 g Schwefel innig. In einem Reagensglase aus schwerschmelzbarem Glase läßt man zunächst eine Mischung von 1 g Kalk und 3 g $CaCl_2$ durch Schütteln mit 5 ml Wasser sich verfestigen, worauf die Masse noch mit 1 g $Ca(OH)_2$ überschichtet wird. In ihre Mitte drückt man einen etwa 2 mm breiten Glasstab ein und umgibt ihn mit dem vorbereiteten Nitrat-Kalk-Schwefelgemisch. Durch vorsichtiges Aufklopfen stößt man das Pulver fest, zieht dann den Glasstab heraus und füllt die Höhlung mit gesiebtem Soda-Kalk (1:2) aus. Schwermetallnitrate vermischt man noch vor dieser Operation mit 2 ml heißem Wasser und 1 g Na_2CO_3 zu einem steifen Brei. Schließlich verstopft man das Röhrchen mit einer doppelten Lage Filtrierpapier und einem durchbohrten Gummistopfen. Das horizontal befestigte Röhrchen verbindet man

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **72**, 1003—1006 (1953). Andhra Univ., Waltair (S.-Indien).

[2] J. Indian chem. Soc. **30**, 225—227 (1953). Sripat Singh Coll., Jiaganj (Indien).

sodann mit einer senkrecht nach unten abgebogenen, etwa 50 cm langen Glasröhre, die in ein 60 ml-Kölbchen mit 25 ml 0,1 n Salzsäure eintaucht. Man erhitzt dann zunächst in der Gegend der Kalksodafüllung, bis jede Spur von Wasser ausgetrieben ist, dann bringt man einen zweiten Sparbrenner mit halbleuchtender Flamme ungefähr 5 cm unter die Gegend der Untersuchungssubstanz. Nachdem man so unter Drehen alle Seiten des Glases 5 min gelinde erwärmt hat, erhitzt man unter Steigerung der Temperatur zur Dunkelrotglut und setzt dies noch 5 min fort, bis schließlich ein Zurücksteigen der Vorlagenlösung anzeigt, daß die Ammoniakentwicklung zu Ende ist. Dann wird der Überschuß an 0,1 n Salzsäure in der Vorlage in bekannter Weise zurücktitriert. H. Zellner.

H. Hartmann und G. Bäthge[1] schlagen die Verwendung von *Dicyclohexylthallium(III)-Ionen zur Bestimmung von Nitrat* vor. Der Vorteil dieser neuen NO_3-Bestimmung gegenüber der mit Nitron oder mit Dinaphthodimethylamin[2] liegt in der sehr guten Filtrierbarkeit, dem günstigen Faktor 0,1433 und der Möglichkeit der Anwendung volumetrischer Methoden, die mit überschüssigem Reagens fällen, den Reagensüberschuß mit wiederum überschüssigem Oxalat abscheiden und den Oxalatüberschuß mit Permanganat titrieren. Eine weitere Möglichkeit der NO_3-Bestimmung ergibt sich aus der bekannten Tatsache[3], daß sich die Di-organothallium(III)-salze mit rauchender Salpetersäure quantitativ lösen lassen. So kann man NO_3 auch als Thallium bestimmen. Die Genauigkeit der direkten gravimetrischen Methode beträgt ± 0,5%, die der maßanalytischen — 0,4% und die der Tl-Bestimmung — 0,2%. — *Ausführung.* 1. *Direkte gravimetrische NO_3^--Bestimmung.* 50—100 ml Lösung, die 50—100 mg NO_3^- enthalten, werden in der Siedehitze mit 50—100 ml 0,05 m Dicyclohexylthallium(III)-reagenslösung versetzt. Man arbeitet am besten in schwefelsaurer Lösung, wenn nötig essigsauer, und verwendet bei der Herstellung der Reagenslösung aus dem Dicyclohexylthallium(III)-carbonat (aus $TlCl_3$ und Grignard-Cyclohexylchlorid + Mg in Diäthyläther) mindestens 1 Mol Säure im Überschuß auf 1 Mol Carbonat. Nach dem Abkühlen wird filtriert und 2—5 mal mit 10 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei höchstens 150° C kann als $C_{12}H_{22}TlNO_3$ gewogen werden. Die Menge der Waschflüssigkeit muß etwas begrenzt werden, da 1 mg $C_{12}H_{22}TlNO_3$ sich in 150 ml Wasser lösen, bzw. man muß die verwendete Waschwassermenge in Rechnung stellen. Es stören: Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, CNO^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, CO_3^-, $C_2O_4^{--}$, $C_4H_4O_6^{--}$, S^{--}, SO_3^{--}, NO_2^-, CrO_4^{--}, MnO_4^-, da diese Ionen mit Dicyclohexylthallium(III)-ionen ebenfalls fällbar sind. In stark saurer Lösung stören nur: Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, CNO^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$. Deshalb fällt man zuerst in saurer Lösung bei p_H 0—1 mit Ag^+ und anschließend in der von allen störenden Ionen befreiten Lösung mit dem Reagens das NO_3. — 2. *Maßanalytische Methode.* Die von oxalatfallbaren Kationen befreite Lösung wird in der Siedehitze mit genau 100 ml 0,05 n Dicyclohexylthallium(III)-sulfatlösung versetzt, und nach dem Abkühlen werden genau 50 ml 0,1 n Oxalsäure zugefügt. Nach dem Filtrieren wird 2—5 mal mit je 10 ml eiskaltem Wasser gewaschen, in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat die überschüssige Oxalsäure mit $KMnO_4$-Lösung zurücktitriert und anschließend eine Kontrollbestimmung ohne Nitrat ausgeführt. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ≙ 6,2008 mg NO_3. — 3. *Methode mit Zerstörung des Komplexes als* Tl-*Bestimmung.* Der $C_{12}H_{22}TlNO_3$-Komplex wird mit rauchender

[1] Angew. Chem. **65**, 107—109 (1953). Techn. Hochsch. Braunschweig.

[2] Rupe, H., und F. Becherer, Helv. chim. Acta **6**, 674, 685 (1923); vgl. diese Z. **65**, 83 (1924/25).

[3] Hansen, C., Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 9 (1870).

Salpetersäure zerstört und Thallium als TlJ[1] gefällt. Die Methode ist sehr zeitraubend und bietet keine Vorteile gegenüber den bisher beschriebenen, da es nicht gelingt, Tl quantitativ volumetrisch zu bestimmen. K. Brodersen.

Z. G. Szabó, L. G. Bartha und F. Simon-Fiala[2] vereinfachen und verfeinern ihre frühere Methode[3] *zur Bestimmung von Nitrat.* Die Menge des bei der Reduktion des Nitrats gebildete Eisen(III)-salzes wird stannometrisch bestimmt. Die Reduktion erfolgt in der schon beschriebenen Weise, nur wird nach Beendigung der Reduktion nicht mit Schwefelsäure sondern mit 20 ml 3%iger Salzsäure angesäuert, einige Stückchen Marmor, 3—4 g Ammoniumchlorid und noch 5 ml konz. Salzsäure werden zugegeben, worauf man mit Zinn(II)-chloridlösung titriert. In der etwa 75° C warmen Lösung ist der Potentialsprung scharf. Die Annäherung des Äquivalenzpunktes ist an der Farbenänderung gut sichtbar. Der Endpunkt kann auch mit Indicatoranzeige erfaßt werden. Man verwendet in diesem Falle einige Tropfen einer 0,1 n KSCN-Lösung, titriert bis zur strohgelben Farbe, gibt 1–2 Tropfen 0,1 n Na_2HPO_4-Lösung und 6—8 Tropfen einer kalt gesättigten Ammoniummolybdatlösung hinzu und titriert weiter bis die grüne Farbe in blau umschlägt. J. Plank.

Für die gravimetrische Bestimmung des Wismuts kann nach G. S. Deshmukh und E. T. Varkey[4] der aus Alkalitellurat- und Wismutsalzlösungen entstehende amorphe Niederschlag dienen. Die schwach saure Lösung des Wismutsalzes wird mit so viel verdünntem Ammoniak versetzt, daß eben eine leichte Trübung entsteht, die durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Salpetersäure wieder gelöst wird. Nach dem Erhitzen auf etwa 70° C läßt man unter Rühren die Natriumtelluratlösung zufließen, kocht 2 min und läßt die Fällung dann über Nacht stehen. Man filtriert durch Glasfiltertiegel und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus. Der bei 120 bis 130° C 1 Std getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung eines Bismutyltellurates: $(BiO)_2TeO_4 \cdot 2\,H_2O$. G. Denk.

Nach kritischer Überprüfung verschiedener Reagenzien zur colorimetrischen Sulfidbestimmung empfehlen H. Koren und W. Gierlinger[5] die Bestimmung als *Wismutsulfidsol*, das bereits von E. Field und C. S. Oldach[6] verwendet worden ist. Durch Verbesserung der Herstellung des Reagenses wird dessen Haltbarkeit auf 3 Wochen erhöht. Die Nachweisempfindlichkeit in der Mikroanalyse ist sehr gut. — *Herstellungsvorschrift für das Wismutreagens.* 0,22 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ löst man in 25 ml 3,2%iger Mannitlösung, fügt 8 ml bidestilliertes Glycerin, 36 ml 2,5%ige durch Selekta-Filter Nr. 1117 oder 520a filtrierte Merck DAB 6-Gummi arabicum-Lösung zu und füllt mit Acetatpuffer (11 Volumteile 0,2 m $NaCH_3COO$-Lösung + 3 Volumteile 0,2 m Essigsäure) auf 100 ml auf. Nach 2 Tagen filtriert man, der p_H-Wert soll jetzt bei 4,6 liegen. K. Brodersen.

Ein Verfahren zur indirekten Sulfidbestimmung und zur Cadmiumbestimmung beschreiben V. Vašák und V. Machálek[7]. Das zu bestimmende Cadmium wird als

[1] Mach, F., und W. Lepper, diese Z. **68**, 43 (1926).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 231—236 (1953). Univ. Szeged (Ungarn).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 33 (1951); **6**, 416 (1952); vgl. diese Z. **138**, 134 (1953).

[4] J. Indian. chem. Soc. **30**, 645 -646 (1953). Banaras Hindu Univ., Benares (Indien).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 220—225. Univ. Graz.

[6] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 665 (1946).

[7] Chem. Listy **47**, 850—852 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.

Diäthyldithiocarbaminat mit Chloroform ausgeschüttelt; in der organischen Lösung setzt man es mit Kupfersalz zu Kupferdiäthyldithiocarbaminat um und photometriert. Zur Sulfidbestimmung versetzt man die zu untersuchende Lösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge Cadmiumsalzlösung und bestimmt den Cadmiumüberschuß wie angegeben. Das in der Lösung befindliche Cadmiumsulfid stört nicht. - *Cadmiumbestimmung.* Zu der Lösung der Probe (50—700 μg Cd) fügt man 5—10 ml 10%ige Seignettesalzlösung, 2—10 ml 0,1 n Natronlauge und 1 ml 1%ige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Man schüttelt hierauf 2 min lang mit 10 ml Chloroform, trennt die organische Schicht ab, trocknet sie durch Filtrieren, schüttelt 1 min mit 5 ml 10%iger Kupfersulfatlösung und mißt schließlich bei 535 mμ. *Sulfidbestimmung.* Man stellt eine Cadmiumsulfatlösung (etwa 10 μg Cd/ml) her und bestimmt ihren Wirkungswert in einem gemessenen Volumen wie vorstehend angegeben. Die zu untersuchende Sulfidlösung fügt man zu der gleichen Menge Cadmiumsulfatlösung und verfährt ohne Rücksicht auf den CdS-Niederschlag wie bei der Bestimmung des Wirkungswertes. Die Differenz der beiden Messungen ist ein Maß für die Sulfidmenge. — An Stelle der Cadmiumsulfatlösung kann auch eine Lösung von kristallisiertem Cadmiumdiäthyldithiocarbaminat in Chloroform als Reagens für die Sulfidbestimmung dienen. Man schüttelt mit der wäßrigen Alkalisulfidlösung, wobei CdS und überschüssiges Diäthyldithiocarbaminat in die wäßrige Phase übertreten. Die Bestimmung ist bis tief ins alkalische Gebiet möglich. - Beim Versuch, Schwefel in organischen Verbindungen nach Erhitzen mit metallischem Kalium auf die angegebene Art zu bestimmen, wurde festgestellt, daß der organische Schwefel mit metallischem Kalium nicht quantitativ in Sulfid übergeführt wird. H. Kurtenacker.

Eine gravimetrische Sulfatbestimmung gründen R. Belcher und D. Gibbons[1] auf die Verwendung von Octaamino-μ-amino-μ-nitrodikobalt(III)-nitrat als Fällungsreagens (Herstellung nach der Vorschrift von A. Werner, F. Salzer und M. Pieper[2].) Obwohl die Löslichkeit des so erhaltenen Niederschlages (22,4 mg in 1000 ml Wasser bei 25° C) bedeutend größer ist, als die von Bariumsulfat und deshalb eine sorgfältige Kontrolle des Gesamtvolumens notwendig ist, wird von den Verf. die Methode empfohlen, da Natrium, Kalium, Calcium, Fluorid, Chlorid, Nitrat und Peroxyd (selbst bei 10fachem Überschuß) sowie Phosphat, Eisen(III) und Aluminium (bis zu einem 5fachen Überschuß) nicht stören, wobei allerdings Eisen und Aluminium mit Äthylendiamintetraessigsäure maskiert werden müssen. — *Arbeitsvorschrift.* Die zu untersuchende Lösung wird (wenn 1—15 mg SO_4^{2-} vorliegen) soweit eingedampft, daß das Endvolumen (nach Zusatz aller Reagenzien) 20 ml erreicht. Bei 15—20 mg SO_4^{2-} kann das Endvolumen 50 ml betragen; bei 50—100 mg SO_4^{2-} soll das Endvolumen 50 ml sein, der Niederschlag wird jedoch bereits nach 30 min abfiltriert. Je mg-Atom Eisen oder Aluminium gibt man dann 2 ml 0,5 m Äthylendiamintetraessigsäurelösung zu und neutralisiert die Lösung. Bei Anwesenheit von Phosphat erfolgt ein Zusatz von 1 ml 0,2 m Salzsäure. Nun fügt man einen 2—3fachen Überschuß an 1%iger Reagenslösung (0,3 ml/mg SO_4^{2-}) und dann solange Aceton zu, bis die Acetonkonzentration 25% beträgt. Nach vierstündigem Stehen und gelegentlichem Umrühren (bei 50—100 mg SO_4^{2-} schon nach 30 min) filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht den Niederschlag erst mit 25%igem, dann mit reinem Aceton, trocknet im Luftstrom und wägt nach 30 min. Die Umrechnungsfaktoren (auf SO_4^{2-}) sind: bei Lufttrocknung 0,353, bei Ofentrocknung (110° C) 0,378. H. Schmidt.

---

[1] J. chem. Soc. (London) **1952**, 4216—4218. Univ. Birmingham (England).

[2] Liebigs Ann. Chem. **375**, 54 (1910).

Eine spektrophotometrische Mikrobestimmung von Sulfat und organischem Schwefel schlägt L. ANDERSEN[1] vor. Man fällt als Benzidinsulfat (organischer Schwefel muß vorher nach CARIUS aufgeschlossen werden), isoliert das ausgefallene Produkt, löst es in Salzsäure und bestimmt bei 2500 Å die Absorption (bei dieser Wellenlänge liegt das Absorptionsmaximum der Benzidinsalze). 0,1—0,01 n Sulfatlösungen lassen sich so mit einer Genauigkeit von 1—2% bestimmen, bei Schwefelmengen von 1—25 μg fällt man in 95%iger alkoholischer Lösung und erreicht eine etwas geringere Genauigkeit. — *Ausführung.* 1. *Als Mikromethode.* Die zu analysierende Probe soll in 1—10 ml 0,1—1,5 mg Schwefel enthalten. Man säuert mit 0,25 bis 2 ml 0,2 n Essigsäure an, fügt 0,5—2 ml Benzidinhydrochloridreagenslösung (6,7 g Benzidin und 20 ml 6 n Salzsäure auf 1 l auffüllen) hinzu, läßt 10—30 min stehen, filtriert und wäscht gegebenenfalls mit einigen ml 50%igem Alkohol. Nun löst man in 200 ml Salzsäure (1:3), bringt alles auf 1 l und bestimmt bei 2500 Å die Absorption. Das Lösungsmittel muß als Vergleichslösung verwendet werden, da Salzsäure im UV-Licht etwas absorbiert. — 2. *Als Ultramikromethode.* Die neutrale, 1—25 μg Schwefel als Sulfat enthaltende Lösung wird eingedampft, der Rückstand in 1—2 ml 95%igem Alkohol gelöst und mit einem Tropfen 0,2 n Essigsäure angesäuert. Jetzt fällt man das Sulfat mit Benzidinhydrochloridlösung (1 kleiner Tr. auf jedes μg S) in der Wärme, filtriert nach 15—30 min, wäscht zuerst mit 50%igem benzidinsulfatgesättigtem, dann mit 95%igem Alkohol, löst die Fällung in Salzsäure (1:3), füllt mit dieser Säure auf 25 ml auf und bestimmt wiederum bei 2500 Å die Absorption. K. BRODERSEN.

Uran. *Die Bestimmung von Uran* führen J. SEKERKA und J. VORLÍČEK[2] durch, indem sie den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag von „Ammoniumdiuranat" in Hydrogencarbonatlösung lösen und das Ammoniak mit „Hypobromit im Entstehungszustande" titrieren[3]. Der Niederschlag enthält nach den Untersuchungen der Verf. NH_4 und U_2O_7 im Molverhältnis 1:1, er hat also nicht die ihm meist zugeschriebene Zusammensetzung $(NH_4)_2U_2O_7$. Die Trennung von anderen Elementen erfolgt nach R. PŘIBIL und J. VORLÍČEK[4] durch Zugabe eines Komplexonüberschusses. Antimon und Zinn müssen vorher in bekannter Art, Wolfram und Molybdän durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernt werden. Titan und Beryllium fallen mit dem Uran als Hydroxyde aus, sie stören nur, wenn sie in so großer Menge zugegen sind, daß es schwer wird, die Niederschläge ammoniakfrei zu waschen. Vanadium stört in jedem Falle. In Anwesenheit von Phosphat fällt Uran als $UO_2NH_4PO_4 \cdot x\,H_2O$ (Verhältnis NH_4:U = 1:1) aus und kann auch so bestimmt werden. Beryllium muß abwesend sein, da es als $BeNH_4PO_4 \cdot x\,H_2O$ mitfallen würde. — *Ausführung der Uranbestimmung.* Nach Komplexonzugabe fällt man mit einem kleinen Ammoniaküberschuß, filtriert nach einstündigem Stehen und wäscht mit Äthanol NH_4^+-frei (Prüfung mit NESSLER-Reagens). Dann löst man den Niederschlag vom Filter mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und titriert nach Zugabe von 0,5 g KBr potentiometrisch oder amperometrisch mit 0,05 n $Ca(OCl)_2$-Lösung (1 ml 0,05 n $Ca(OCl)_2$-Lösung entspricht in Abwesenheit von Phosphat 7,937 mg Uran). H. KURTENACKER.

Die potentiometrische Titration von uranhaltigen Carbonatlösungen untersuchte J. HALPERN[5]. Es wurden Lösungen von gewogenen Mengen von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 689–692 (1953). Univ. Helsingfors (Finnland).

[2] Chem. Listy **47**, 512—515 (1953) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Materialschutz, Uhříněves (ČSR).

[3] SIMON, V., J. SEKERKA u. J. DOLEŽAL: Chem. Listy **46**, 613 (1952); vgl. diese Z. **140**, 366 (1953).

[4] Chem. Listy **46**, 216 (1953); vgl. diese Z. **139**, 130 (1953).

[5] Canad. J. Chem. **31**, 705—709 (1953). Univ. British Columbia, Vancouver.

und Natriumcarbonat in destilliertem Wasser der potentiometrischen Titration unterworfen und die Änderung der p_H-Werte an einem p_H-Meter beobachtet. Es treten zwei Potentialsprünge auf, und zwar ein erster bei p_H 8,2 und ein zweiter bei p_H 4 und niederen Werten. Der Verbrauch an Milliliter 0,1 n Salzsäure ändert sich beim ersten Sprung in Abhängigkeit von der vorhandenen Uranmenge, bleibt aber seiner Höhe nach konstant. Die Sprunghöhe ist beim zweiten Sprung verschieden, entspricht aber bei einem konstanten Verbrauch an Salzsäure ebenfalls dem Urangehalt, indem der Sprung beim Fehlen von Uran am höchsten und bei höheren Urangehalten am kleinsten ist. Der Gehalt an zugesetztem Na_2CO_3 war für jede Lösung der gleiche. Das Verhältnis an vorhandenem Urangehalt zur Differenz des Salzsäureverbrauchs zeigt einen konstanten Wert. Es folgt daraus, daß der sich bildende Urankomplex $UO_2(CO_3)_2^{1}$ sehr stabil ist und erst dann zersetzt wird, wenn die (überschüssig) vorhandenen CO_3^{2}-Ionen und die aus ihnen gebildeten HCO_3^{-}-Ionen in CO_2 übergeführt werden. Die Verringerung der Sprunghöhe beim zweiten Endpunkt ist auf die Hydrolyse des UO_2^{2} zurückzuführen; sie muß bei der Titration von Carbonat und Hydrogencarbonat in uranhaltigen Lösungen berücksichtigt werden und kann bei den üblichen Verfahren der Titration auf einen konstanten Endpunkt (8,2 oder 4,0) zu Irrtümern führen. A. Schleicher.

Eine colorimetrische Methode zur Uranbestimmung mit 8-Oxychinolin, die auch bei Gegenwart von 500 mg Eisen, 50 mg Kupfer, 20 mg Nickel oder 20 mg Kobalt ohne Abtrennung dieser Metalle genaue Werte ergibt, haben L. Silvermann, Lavada Moudy und Dorothy W. Hawley[1] angegeben. 10 μg Uran lassen sich leicht so bestimmen. Man reduziert mit festem Kaliumjodid in saurer Lösung das Eisen zum Fe^{++} und entfernt dann durch Titration mit Thiosulfat das Jod. Durch Eingießen dieser Lösung in Natriumcyanidlösung wird $Fe(CN)_6^{4}$ gebildet. Vorübergehend fällt manchmal braunes Uranylferrocyanid aus, das sich nach einigem Stehen aber wieder löst. Nun extrahiert man bei p_H 8,9 das Uran mit 5 ml 8-Oxychinolinreagens (2,5 g in 100 ml Chloroform) und wiederholt gegebenenfalls die Extraktion. 0,05 mg U kann mit 2mal 5 ml extrahiert werden, 2,5 mg U benötigen 4mal 5 ml zur Extraktion. Man verdünnt die Extrakte mit reinem Chloroform auf z. B. 25 ml und mißt die Absorption in einem Spektrophotometer. Da beim p_H-Wert 8,9 viele andere Ionen, nämlich: Al, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn durch das Oxychinolin-Chloroformreagens extrahierbar sind, wird Uran vorher bei p_H 6,2 durch Pyridin ausgefällt; Eisen und Aluminium fallen mit. Bei der oben beschriebenen Arbeitsweise bleibt das Aluminium beim Uran. Der Aluminiumgehalt darf höchstens die Hälfte des Urangehaltes betragen. Man mißt dann die Absorption bei 400, 420 und 440 mμ und vergleicht mit Kurven, die man mit bekannten Mischungen von Uran und Aluminium erhalten hat. Weitere Methoden zur Ablesung störender Ionen werden gegeben. Thorium und Zirkon dürfen nicht zugegen sein.

Über die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Uran mittels Oxin berichtet Brita Hök[2]. Die Untersuchungen, die im Rahmen einer breiter angelegten Metallkomplex-Extraktionsstudie ausgeführt wurden, erbrachten folgenden Arbeitsgang: 2—10 ml der wäßrigen Untersuchungslösung werden mit Perchlorsäure auf p_H 3 gestellt und zweimal mit je 5 ml einer 0,1 m Oxinlösung in Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt. Durch Absorptionsmessung bei 425 mμ an den vereinigten organischen Phasen (gegen Blindversuch mit $HClO_4$) bestimmt man dann den Urangehalt. — 0,05 bis 0,60 mg Uran lassen sich so auf $\pm$ 2% genau erfassen.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1369—1373 (1953). North. Amer. Aviation, Inc., Downey, Calif. (USA).

[2] Svensk kem. Tidskr. **65**, 106—113 (1953). Res. Inst. Nat. Def., Sundbyberg (Schweden).

Ein colorimetrisches Verfahren mit Dibenzoylmethan läßt sich nach J. H. Yoe, F. Will III und R. A. Black[1] zur *Bestimmung von Uranspuren* gut verwenden. Man extrahiert das Uran aus salpetersaurer, ammoniumnitrathaltiger Lösung mit Äther als Uranylnitrat und bestimmt nach Zugabe der alkoholischen Dibenzoylmethanlösung bei 395 mμ die Absorption. Der günstigste p_H-Bereich ist 6,5—8,5, die Empfindlichkeit beträgt bei Verwendung von 1 cm-Zellen 0,05 mg Uran/l. — *Ausführung.* Zu 5 ml n salpetersaurer 2,5—9 mg/l Uran als Uranylnitrat enthaltender Lösung gibt man in einem 60 ml-Scheidetrichter etwa 10 g Ammoniumnitrat. Man fügt 10—20 ml Diäthyläther zu, schüttelt 1 min, läßt 1 min stehen und trennt die wäßrige Schicht ab. Die Ätherschicht wird in ein 250 ml-Becherglas, das 30 ml Wasser enthält, gebracht, der Äther abgedampft und die wäßrige Lösung in den Scheidetrichter übergeführt. Das Becherglas spült man mit etwa 2 ml konz. Salpetersäure aus und gibt auch diese Lösung in den Scheidetrichter. Die Extraktion wird viermal wiederholt. Man neutralisiert die wäßrige Lösung mit Natronlauge, löst eine eventuell aufgetretene Fällung in Salpetersäure, macht die Lösung 1—5%ig an Soda und kocht 15 min lang. Dabei ballt sich eventuell vorhandenes $Fe(OH)_3$ zusammen. Man filtriert, wäscht mit Wasser und bringt das Filtrat auf 100 ml. 5—10 ml dieser Lösung, die 25—90 mg Uran/l enthalten sollen, gibt man in ein 100 ml-Becherglas, das 28 ml 95%igen Äthylalkohol enthält, bringt alles mit Wasser auf 45 ml, korrigiert den p_H-Wert auf 5,0—5,5, fügt 1 ml 1%ige Dibenzoylmethanlösung in 95%igem Äthanol zu, mischt, bringt auf p_H 7 und gibt alles in einen 50 ml-Meßkolben. Das Becherglas spült man 2 mal mit je 1 ml 95%igem Äthanol aus, gibt auch diese in den Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nun colorimetriert man bei 395 mμ. K. Brodersen.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Uran verwenden A. K. Chakrabortty, D. Sen und B. Rây[2] die gelbe Lösung, die aus *Salicylamid* und Uranylsalzen unter Bildung der Verbindung $UO_2(C_6H_4OCONH_2)_2$ entsteht. Das Maximum der Absorption liegt im p_H-Bereich 6,6—7,2 bei 430—440 mμ. Sofern ein genügend großer Reagensüberschuß verwendet wird, gehorcht die Färbung, die mindestens 48 Std. konstant bleibt, innerhalb der Konzentrationen 0,05—7,5 mg U/50 ml dem Beerschen Gesetz. Die Temperatur soll 35° C betragen. Phosphat, Fluorid, Oxalat, Tartrat, Citrat, Vanadat, Molybdat, Th^{4+}, Ce^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} und Al^{3+} stören. — *Ausführung.* Man gibt 40 ml einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Salicylamid, die mit Alkalilauge auf einen p_H-Wert von etwa 7,2 gebracht wurde, zur Uranylsalzlösung, neutralisiert und colorimetriert die gelbe Lösung, die sich sofort bildet, mit Violettfilter. G. Denk.

Geringe Mengen Uran in Lösungen bestimmt G. Faraone[3] mittels photographischer Emulsionen. Man schließt 1 Tropfen der betreffenden Lösung in eine Ilford C_2-Emulsion vollständig ein, im Gegensatz zum Verfahren anderer Autoren[4], bei dem die Platte in die Lösung direkt getaucht wird, entwickelt nach einer gewissen Zeit und zählt mikroskopisch die Spuren der ermittelten α-Teilchen aus. Die Zahl dieser Spuren nimmt mit der Urankonzentration der Lösung zu. Vom analytischen Standpunkt aus hat diese Methode den Vorteil, kleine Mengen radioaktiver Elemente erfassen zu können, wobei die Empfindlichkeit eine Funktion der Expositionsdauer ist. Physikochemisch läßt sich nach diesem Verfahren die Kinetik des radioaktiven Zerfalls ohne Anwendung besonderer komplizierter Apparaturen

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1200—1204 (1953). Univ. Charlottesville, Va. (USA).

[2] J. Indian chem. Soc. **30**, 491—495 (1953). Univ. College Sci. Technol., Calcutta (Indien).

[3] Ann. chimica **43**, 184—189 (1953). Univ. Messina (Italien).

[4] Broda, E.: J. sci. Instruments **24**, 136 (1947).

untersuchen. Z. B. werden 0,35095 g U_3O_8 mit Salpetersäure gelöst und im Meßkolben auf 250 ml gebracht. 10 ml dieser Lösung stellt man mit Natriumcarbonat auf p_H 6,8—8,4 ein und verdünnt auf 25 ml. Mittels geeichter Mikrospritze bringt man auf drei Ilford-Platten (C_2, Schichtdicke 100 μ) 3 Tr. der Lösung und trocknet im Luftstrom. Mit einer gewöhnlichen Spritze bedeckt man diese Stellen mit einem Tropfen der Ilford-Emulsion gleichen Typs (C_2) und läßt ihn im kalten Luftstrom erhärten. Die Tropfen befinden sich danach in der Mitte einer etwa 200 μ starken Emulsionsschicht. Die Entwicklung der Platten erfolgt nach Dilworth, Occhalini und Payne[1]. Die entwickelten α-Teilchenspuren werden mikroskopisch mit einem Binocular und Immersionsobjektiv sowie einem Ocularmikrometer mit Netz bei ungefähr 600facher Vergrößerung gezählt und die Lösung der horizontalen Spuren genau gemessen. Für jede Platte werden die Trocknungs- und Expositionszeiten mit den gezählten Spuren in Beziehung gesetzt. Nach A. F. Kovarik und N. I. Adams jr.[2] emittiert 1 g Uran 24770 α-Teilchen/sec, woraus die Menge Uran errechnet werden kann. H. Freytag.

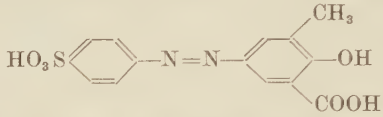
Für die volumetrische Bestimmung von Mangan und Chrom schlägt M. Tanaka[3] das schon zur colorimetrischen Analyse dieser Elemente verwendete *Silberperoxyd* vor. Mn und Cr werden damit zur 7- bzw. 6-wertigen Stufe oxydiert und können dann mit geeigneten Reduktionsmitteln titriert werden. — *Ausführung. Zur Bestimmung von Mangan* gibt man zur n schwefelsauren Lösung, die weniger als 2 mg Mn enthält, unter Rühren eine Aufschlämmung von Ag_2O_2 in Wasser. Nach vollständiger Oxydation wird mit so viel Schwefelsäure (1:1) versetzt, daß die Lösung nunmehr 3 n ist. Man erhitzt 2 min auf dem siedenden Wasserbad, um das überschüssige Oxydationsmittel zu zerstören. Dann fügt man einen Überschuß an 0,01 n Natriumoxalatlösung hinzu und titriert mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung zurück. Der Fehler beträgt im Mittel —0,003 mg Mn. — *Zur Bestimmung des Chroms* wird die n schwefelsaure Lösung, die höchstens 2 mg Cr enthält, ebenfalls mit Ag_2O_2, aufgeschlämmt in Wasser, oxydiert. Der Überschuß wird durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad zerstört. Ist die Lösung durch Fe^{III} gelb gefärbt, so wird sie mit 85%iger Phosphorsäurelösung versetzt. Anschließend wird die gekühlte Lösung mit eingestellter $FeSO_4$-Lösung reduziert und der Überschuß daran mit Permanganat zurücktitriert, bei einem mittleren Fehler von 0,005 mg Cr. — Da durch Natriumoxalat nur das Permanganat, nicht aber das Chromat reduziert wird, können die beiden Elemente nach dieser Methode auch nebeneinander bestimmt werden. Das Verfahren kann in der Stahlanalyse Anwendung finden. G. Denk.

Eisen. *Der Nachweis des dreiwertigen Eisens mit Oxin* in Lösungen, welche auch Mo, V, W, Cu, Co, U, Ni, Ti und Mn enthalten, gelingt nach A. de Sousa[4], wenn man das Eisen vorher mit Hilfe von Zinkoxyd abtrennt. *Ausführung.* Zu der eisenhaltigen Lösung gibt man einige Tropfen konz. Salpetersäure um alles zu oxydieren, erhitzt zum Sieden und filtriert. Das Filtrat wird wieder zum Sieden erhitzt und dann mit einer Paste aus carbonatfreiem Zinkoxyd im Überschuß versetzt. Nach der Filtration wird der Niederschlag mit warmem Wasser gewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Wenn die Lösung, deren Volumen nicht mehr als etwa 25 ml betragen soll und die nun keine störenden Kationen mehr enthält, zu sauer ist, muß mit Ammoniak vorsichtig abgestumpft werden, ohne daß Eisenhydroxyd ausfällt. Man

[1] Nature (London) **162**, 102 (1948).
[2] Physic Rev. **10**, 718 (1938).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 299—302 (1953). Univ. Nagoya (Japan).
[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 265—267 (1953). Lab. Chim.-Phys., Inst. Sup. Techn., Lisbonne (Portugal).

bringt nun auf Filtrierpapier einen Tropfen einer frisch bereiteten 5%igen alkoholischen Oximlösung und setzt dann in die feuchte Zone einen Tropfen der zu prüfenden Lösung. Bei Anwesenheit von Eisen entsteht im Laufe einiger Sekunden ein schwarzgrüner Fleck. Ist die Lösung noch zu sauer, dann erscheint der Fleck nicht so schnell und ist nicht so scharf; es genügt dann, das Filter über eine Flasche mit konz. Ammoniak zu halten. Nach der beschriebenen Methode können noch 10 μg Eisen neben der zehnfachen Menge der genannten Ionen nachgewiesen werden.

Christiane Ott[1] verwendet zum *Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens* das in Wasser lösliche Chromgelb O, von der Formel



Der Farbstoff gibt mit Fe^{III}-Ionen, je nach deren Konzentration, eine gelbe bis braune Färbung. Die Reaktion, die unabhängig vom Anion und selektiv für das Eisen ist, wird zwischen 12° und 20° C durchgeführt. Durch Tüpfeln können noch 0,1 μg Fe, im Reagensglas in 1 ml Lösung mit 1 ml Reagenslösung noch 1 μg Fe nachgewiesen werden. Die meisten Kationen und Anionen stören die Reaktion nicht, jedoch tun es solche, die mit Eisen Komplexe bilden, z. B. Phosphat, Fluorid, Sulfosalicylsäure, Hexacyanoferrat (II)- und (III), ferner Ionen, die Fe^{III} zu Fe^{II} reduzieren, einige andere, die mit Chromgelb O ebenfalls eine Färbung ergeben, wie Pd und U^{VI} und schließlich Ionen, die selbst stark gefärbt sind, z. B. MnO_4^-, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, in geringerem Maße auch Co. Säuren färben goldgelb, Basen gelborange. Die Reaktion wird bei p_H 3 bis 4 durchgeführt. — Zur colorimetrischen Bestimmung verwendet Verf. das Photocolorimeter von Bonnet-Maury. Die Lösung wird mit einem Essigsäure-Ammoniumacetatpuffer auf den gewünschten p_H-Wert gebracht und bei 410 mμ gemessen. Die Färbung bleibt 70 Std stabil. Bis zu einer Konzentration von 5 μg/ml, für die das Beersche Gesetz noch gilt, wird eine Reagenslösung benutzt, die im Liter 70,8 mg Chromgelb O enthält. Die Eichkurve wird mit einer Eisen(III)-sulfatlösung bekannter Konzentration aufgenommen. Alle Ionen, die den qualitativen Nachweis behindern, stören auch die colorimetrische Bestimmung. Außerdem können die schwach färbenden Ionen Cu, Ni, Co, Cr^{III}, wenn sie in höheren Konzentrationen vorliegen, erhebliche Fehler verursachen. In diesem Fall kann man Eisen und Kupfer mit Kupferron in saurer Lösung ausfällen, während die anderen Kationen in Lösung bleiben. Nachdem mit Ammoniak aus dem Niederschlag das Kupfer herausgelöst ist, wird das Eisen mit Natronlauge in das Hydroxyd übergeführt, welches dann leicht zur Bestimmung wieder gelöst werden kann.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens benutzt A. Boucherle[2] den *Äthylester der α-Isonitrosoacetylessigsäure* (I.N.A.). Die blaue Färbung, die mit Fe^{II} in ammoniakalischer Lösung entsteht, ist unbeständig; in alkalischer Lösung bildet sich eine gelbe Verbindung, das Alkalisalz des Reagenses. Die Färbung erreicht die größte Intensität und auch gleichzeitig Stabilität bei p_H 7,8. Die Farbe ist nach 5 min bereits voll entwickelt und bleibt dann 7—8 Std konstant. Der Eisenkomplex löst sich leicht in Chloroform und Isoamylalkohol und kann damit aus der wäßrigen Lösung extrahiert werden. Es lassen sich noch 5 μg Fe^{2+} in einer Konzentration von 1:500000 nachweisen, nach Extraktion mit Chloroform noch 1 μg Fe^{2+} in 5 ml (Grenzkonzentration 1:5000000). Co und Pd stören, da sie rotgelbe Färbungen ergeben, welche auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind,

[1] Chim. analytique **35**, 149—152 (1953). Laboratoire de l'E.N.S.C.P., Paris, (5e).
[2] Ann. pharmac. franç. **11**, 540—546 (1953). Fac. Méd. et Pharm., Lyon.

ferner einige organische Anionen, die mit Eisen Niederschläge oder Komplexe bilden, z. B. Oxalat, Tartrat, Citrat, ferner Oxydationsmittel, wie Persulfat. Auch dreiwertiges Eisen stört, wenn seine Konzentration etwa 5mal größer als die des zweiwertigen ist. Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex. — *Ausführung.* Zu 2 ml der Lösung mit 10—200 μg Fe gibt man 1 ml einer 2%igen wäßrigen Lösung von I.N.A., 6 ml Wasser und 1 ml einer Borsäure-Boratpufferlösung (p_H 7,8), die man aus 2 ml 0,05 m Boraxlösung und 8 ml 0,2 m Borsäurelösung, die gleichzeitig 0,05 m an NaCl ist, erhält. Die Färbung wird nach 5 min bei 640 mμ (Rotfilter) gemessen. Wenn die ursprüngliche Lösung gefärbt war, extrahiert man erst mit 3 ml und dann noch mit 2 ml Chloroform. Die Fehler bei der direkten Messung betragen nicht über 5%, auch bei Gegenwart von Zn, Mg oder Al, bei Extraktion mit Chloroform, z. B. bei Anwesenheit von Ni oder Cu, nicht über 2%. Nach 5 min dauernder Reduktion mit 1 ml 1%iger Hydrazinhydratlösung auf dem Wasserbad kann auch Fe^{III} ermittelt werden und auf diese Weise natürlich auch Fe^{II} und Fe^{III} hintereinander. — Die Eichkurve wird mit einer Lösung von Mohrschem Salz aufgenommen. G. Denk.

Über die α-Picolinsäure als colorimetrisches Reagens zur Bestimmung von Eisen(II) berichten A. K. Majumdar und B. Sen[1]. *Ausführung.* Zu der Eisensalzlösung gibt man 1 ml 5%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 1 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Picolinsäure, ferner 1 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung, füllt mit Wasser im 25 ml-Meßkolben bis zur Marke auf und bestimmt die Absorption der orangegelb gefärbten Lösung bei 440 mμ in einer Küvette von 20 mm Schichtdicke. Das Lambert-Beersche Gesetz wird von 0—300 μg/25 ml erfüllt. Die Färbung entsteht bei einem p_H-Wert von 6—7 und wird durch den Zusatz von Kaliumcyanid vertieft, sie ist bis 100° C temperaturbeständig und hält sich bei verschlossenen Gefäßen über 110 Tage konstant. Es werden der Einfluß der Reagenzienzugabe überprüft und die vorstehenden Arbeitsbedingungen als die besten befunden. Folgende Kationen und Anionen stören selbst bei Gegenwart von 100 mg 25 ml die Bestimmung nicht: Ag, Mg, Ca, Ba, Sr, dann Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Rhodanid und Salicylat. Zn, Cd, Al, Be von 40—60 mg stören ebenfalls noch nicht, während Pb, Cu, Co und Mn und eine Reihe weiterer Verbindungen schon in kleinen Mengen (0,1—5 mg) stören, Verbindungen des Chroms sollen abwesend sein. Die Zusammensetzung des Ferrokomplexes in der Kaliumcyanidlösung wird mit $[Fe(C_6H_4O_2N)_2(CN)_2K_2]$ angegeben. Die Bildung des Komplexes erfolgt bei einem Molverhältnis zwischen Fe^{II} und Picolinsäure von 1:2. Die Dissoziationskonstante liegt bei etwa 10^{-5}.

Eine photometrische Eisenbestimmung mit Calcodur-Gelb 4GL beschreibt R. H. Maier.[2] *Ausführung.* 0,25 g Calcodur Gelb 4GL (ein Farbstoff ungeklärter Zusammensetzung der Calco Chemical Division der American Cyanamid Company) wird in 200 ml entionisiertem Wasser gelöst, mit 100 ml einer 0,2%igen Gummi arabicum-Lösung vermischt, filtriert und auf 500 ml aufgefüllt. Eine Pufferlösung von p_H 3,8 wird durch Vermischen von 2,63 ml 0,1 m Salzsäure und 50 ml 0,1 m Kaliumhydrogenphthalatlösung und Auffüllen auf 100 ml hergestellt. Die eisenhaltige Lösung (entsprechend 20—100 μg Fe) wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml Pufferlösung und 5 ml Farbstofflösung versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nachdem sich die grüngelbe Färbung entwickelt hat, wird die optische Dichte bei 475 mμ gemessen und mit einer Eichkurve verglichen. Folgende Ionen geben in gesättigter Lösung keine Färbung mit dem Reagens: Li, Na, K, NH_4, Mg, Ca, Sr, Zn, Mn, Co, Phosphat, Molybdat. Al und Cu^{II} geben geringe Niederschläge; Nickel(II)nitrat gibt in gesättigter Lösung eine olivgrüne Färbung bzw. einen geringen Niederschlag. H. Pohl.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 369—377 (1953). College Engineer., Technol., Calcutta (Indien).

[2] Chemist-Analyst **42**, 61—62 (1953). Univ. of Illinois, Urbana, Ill. (USA).

IV. Spezielle analytische Methoden.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche.

Literatur. Hoppe-Seyler/Thierfelder: *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Für Ärzte, Biologen und Chemiker.* 10. Aufl. Herausgegeben von Konrad Lang, Emil Lehnartz, unter Mitarbeit von Günther Siebert. Bd. 1: Allgemeine Untersuchungsmethoden. Teil 1. Bearb. von F. Ender, W. Esselborn, B. Flaschenträger u. A. XI, 762 Seiten und 502 Abbildungen. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer 1953. Preis geb. DM 185.—.

In dem vorliegenden Band[1] werden folgende Gebiete behandelt: *A. Rittmann und B. Flaschenträger*: Untersuchung von Kristallen mit dem Polarisationsmikroskop, S. 1—25, — *H. Lieb und W. Schöniger*: Mikromethodik, S. 26—54. — *E. Wiedemann*: Elektrophorese, S. 54—95, — *E. Hellman*: Die Ultrazentrifuge, 96—121, — *H. M. Rauen*: Chromatographie, S. 122—260, — *H. M. Rauen und W. Stamm*: Die Gegenstromverteilung, S. 261—285, — *L. Kofler*: Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, S. 286—311, — *G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler*: Absorption und Emission von Strahlung, S. 312—435. — *G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler*: Nephelometrie, S. 436—440, — *G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler*: Refraktometrie und Interferometrie, S. 441—478, — *G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler*: Polarimetrie, S. 479—498. — *G. Schmid*: Elektrische Leitfähigkeit, S. 499—527, — *F. Ender*: Wasserstoff-Ionenkonzentration, S. 528—616, — *W. Esselborn*: Colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration, S. 617—627, — *F. Ender*: Redoxpotentiale, S. 628—713.

Bei der ausführlichen Darstellung der verschiedenen methodisch wichtigen Fachgebiete durch ausgezeichnete Sachkenner wird der vorliegende Band ohne Frage in weiten Kreisen Interesse finden. Zugleich ist die Ausstattung vorzüglich und zahlreiche Literaturangaben ermöglichen die Benutzung der Originalarbeiten. A. Gehring.

Jod. *Die Jodbestimmung in stark wasserhaltigen Materialien* läßt sich nach den Angaben von E. Klein[2] nicht unmittelbar durchführen, es muß organische Substanz zugesetzt werden, um die Verbrennung verlustlos durchführen zu können. Dazu wird eine 12%ige Glykokollösung, die nahezu jodfrei ist, vorgeschlagen. Bei Zusatz von 3 ml dieser Lösung zu 4 ml stark wasserhaltigem Material (Harn oder Ascites) wurden bei Zusatzversuchen mit 0,1—0,3 μg Jod als Kaliumjodid oder als Thyrosin fast theoretische Werte gefunden. Die Veraschung erfolgt in üblicher Weise durch Chromschwefelsäure, wobei das Jod als Jodsäure zurückbleibt und nach Reduktion nach einer üblichen Methode bestimmt werden kann.
K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Jod in Blut und anderen Körperflüssigkeiten benutzt E. Klein[3] nach Zerstörung der organischen Substanz und Destillation des Jods die durch Jodid katalysierte Entfärbung von Cer(IV)-sulfat durch arsenige Säure, und zwar im wesentlichen in der Ausführungsform von N. B. Talbot, A. M. Butler, A. H. Salzman und P. M. Rodriguez[4], A. Taurog und J. L. Chaikoff[5] und S. B. Barker[6]. Die vom Verf. vorgenommenen Abänderungen betreffen außer der Konzentration einiger Reagenslösungen vor allem die Konstruktion eines neuen Destillationsgerätes (Abb. 1).

[1] Besprechung des 5. Bandes vgl. diese Z. **141**, 215 (1954).
[2] Biochem. Z. **323**, 275—278 (1952). Krankenhaus Stuttgart-Bad Cannstatt.
[3] Röntgen- u. Laborat. Prax. **6**, 120—128 (1953). Krankenhaus, Stuttgart-Bad Cannstatt.
[4] J. biol. Chemistry **153**, 479 (1944).
[5] J. biol. Chemistry **163**, 313 (1946); vgl. diese Z. **137**, 72 (1952/53).
[6] J. biol. Chemistry **173**, 715 (1948).

Ausführung. 2 ml Serum oder Plasma verdünnt man in dem 2halsigen Veraschungs- und Destillierkolben von 250—500 ml Volumen mit 3 ml jodfreiem (doppelt destilliertem) Wasser, fügt 25 ml 70%ige Schwefelsäure, 2,5 ml 60%ige Chromsäurelösung und einige Kristalle Cer(IV)-sulfat als Katalysator hinzu und kocht (+ Siedesteinchen!) bei offenem Kolben bis zur Abscheidung von Chromsäureanhydridkristallen bzw. Auftreten von Rauchschwaden ein (Temp. bis 160° C). Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 15 ml jodfreiem Wasser und kocht wieder ein. Vor der Destillation des Jods gibt man in den Kolben 20 ml Wasser, verbindet ihn mit dem übrigen Teil der Apparatur, erhitzt und läßt zur Reduktion der Jodsäure aus dem kleinen Zutropfbehälter auf dem seitlichen Kolbenhals durch das unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchende Rohr 5 ml 60%ige phosphorige Säure hinzufließen. In den Vorlagenbehälter hat man vorher mittels einer langen Pipette 0,5 n Natron- oder Kalilauge zum Binden des Jods bzw. Jodwasserstoffs eingefüllt. Man destilliert 15 min lang so, daß der Vorlagenbehälter ganz voll wird. Das Destillat verdünnt man mit Waschwasser auf 20 ml. Zur colorimetrischen Jodbestimmung pipettiert man 5 ml Destillat in ein Reagensglas, in dem sich schon 0,4 ml Arsenigsäurelösung befinden (3,71 g As_2O_3 in 50 ml n Kalilauge auflösen, mit 200 ml jodfreiem Wasser verdünnen, mit 70%iger Schwefelsäure neutralisieren und davon noch 54 ml im Überschuß zugeben, mit Wasser auf 500 ml verdünnen und 3,125 g jodfreies NaCl darin auflösen). Man stellt das Glas in ein Wasserbad von 36 ± 1° C, gibt 0,5 ml einer Lösung von 12 g Cer(IV)-sulfat in 500 g 3,5 n Schwefelsäure hinzu und mißt genau 10 min später die restliche Farbe (Blaufilter). Mit Standardlösungen mit 0—0,1 μg Jod (als Jodid) stellt man eine Eichkurve her. Die Messungen sind auf 0,005 μg Jod je Ansatz entsprechend 0,25 μg Jod in 100 ml Blut genau. — In den vorgeschriebenen 15 min destilliert nicht alles Jod aus dem Aufschlußkolben in die Vorlage über; deshalb muß man die Jodstandards in gleicher Weise wie Blutproben „aufschließen" und destillieren. — Will man nicht das Gesamtjod im Blut bestimmen, dann stellt man sich nach bekannten Verfahren Fraktionen her, die z. B. das proteingebundene oder das Thyroxinjod enthalten.

F. Neumann.

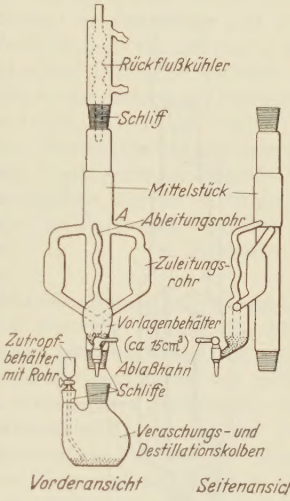


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Jod in biologischem Material nach Klein.

Zur Bestimmung des Jods im Blutserum wird von H. F. W. Kirkpatrick[1] in Anlehnung an das Verfahren von A. Taurog und J. L. Chaikoff[2] vorgeschlagen, die Eiweißfällung statt mit Trichloressigsäure mit $Zn(OH)_2$ vorzunehmen. Vorbedingung für eine zuverlässige Analyse ist die Reinheit der Reagenzien, deren Reinigung im einzelnen beschrieben wird. Die Destillation erfolgt in einem Spezialapparat, dessen Konstruktion aus Abb. 2 zu entnehmen ist. Man benötigt 2,0 ml Serum, verdünnt mit 20—30 ml Wasser, die mit 2 ml 10%iger $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung und 2 ml 0,5 n NaOH-Lösung versetzt werden. Der abzentrifugierte Niederschlag wird 3mal mit je 30 ml Wasser auf der Zentrifuge gewaschen, mit 25 ml

[1] Analyst (London) **78**, 348—353 (1953). London Clinic, London, W 1.
[2] J. biol. Chemistry **163**, 313 (1946); vgl. diese Z. **137**, 72 (1952/53).

70%iger Schwefelsäure in einen Veraschungskolben gespült und nach Zusatz von 5 ml Natriumdichromatlösung (100 g in einer Mischung von 200 ml Wasser und 5 ml 70%iger Schwefelsäure gelöst) über kleiner Bunsenflamme verascht, bis SO_3-Dämpfe erscheinen. Nach dem Abkühlen gibt man 15 ml Wasser zu, wiederholt die Veraschung, verdünnt mit 30 ml Wasser, verbindet mit dem Destillationsapparat und destilliert nach Zusatz von 6 ml 50%iger phosphoriger Säure, die mit Norit entfärbt und gereinigt worden ist. Als Absorptionslösung dient 1,0 ml As_2O_3-Lösung (0,75 g + 2,5 g KOH in 100 ml H_2O). Das Destillat wird mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt und davon werden 5 ml mit 2 ml H_2O und 2 ml Arsenigsäurereagens (3,71 ml resubl. As_2O_3 + 50 ml n NaOH-Lösung + 400 ml H_2O + 3,125 g NaCl + 425 ml 70%ige Schwefelsäure) auf 37,0° ± 0,1° C gebracht und dann mit 1,0 ml Cer(IV)-Lösung [17 g Cer(IV)-ammoniumsulfat + 300 ml Wasser + 80 ml 70%ige Schwefelsäure auf 500 ml] versetzt. Die Extinktionsabnahme wird in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt und daraus an Hand von Eichlösungen der Jodgehalt der Probe berechnet. Bei Verwendung von NaJ oder Thyroxin-Natrium werden 96 bis 104% Jod wiedergefunden. Es ist wichtig, daß im Einzelfalle nicht mehr als 0,15 μg Jod vorhanden ist, weil sonst die Proportionalität nicht gewahrt ist. Die Normalwerte liegen bei 3,5—8,5 μg%.

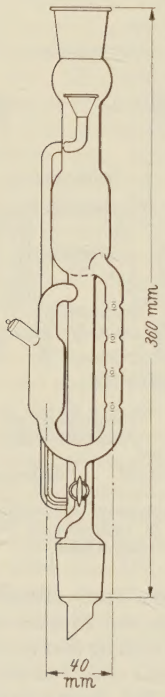


Abb. 2. Destillationsapparat zur Jodbestimmung nach KIRKPATRICK.

Von C. NIEMAN, W. J. ROOSELAAR und H. DE HAAN[1] wird ein Spezialdestillationsaufsatz in Abbildungen mitgeteilt, um *Jod in biologischem Material* zu bestimmen. Die Konstruktion ist ähnlich wie von KIRKPATRICK (siehe vorstehendes Referat).

L. W. O'NEAL und E. S. SIMMS[2] geben folgende Arbeitsvorschrift zur *Bestimmung des eiweißgebundenen Jods* nach dem Cer(IV)-Arsenitverfahren[2]. *Reagenzien.* Chlorsäure: wird aus 500 g $KClO_3$, 900 ml Wasser und 400 ml 72%iger $HClO_4$ hergestellt. 0,2 n arsenige Säure: 9,89 g As_2O_3 werden in 100 ml H_2O nebst 7 g NaOH gelöst, mit 400 ml Wasser verdünnt, mit konz. H_2SO_4 neutralisiert, mit 42 ml konz. H_2SO_4 im Überschuß versetzt und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt (Endacidität etwa 1,5 n). 0,04 n Cerisulfat: 25,31 g $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ + 103 ml konz. Schwefelsäure und 700 ml Wasser läßt man über Nacht stehen und verdünnt dann mit Wasser auf 1000 ml. Standard-Jodatlösung: 168,5 mg KJO_3, vakuumtrocken, auf 1000 ml. — Zur Eiweißfällung werden 3,0 ml Serum mit 25 ml 15%iger Trichloressigsäure gemischt, nach 10 min zentrifugiert, der Niederschlag wird nochmal mit Trichloressigsäure ausgewaschen. Die nach dem Zentrifugieren überstehende Lösung und die Waschflüssigkeiten enthalten das lösliche Jod des Serums, das hier bestimmt werden kann. Der Eiweißniederschlag wird mit 25 ml Chlorsäure unter

[1] Chemist-Analyst **42**, 42 (1953).

[2] Amer. J. clin. Pathol. **23**, 493—505 (1953). Washington Univ. School of Medic., St. Louis, Miss. (USA.).

Zusatz von 1,0 ml 0,3%iger Chromsäurelösung (als Indicator) auf einer 150° C warmen Heizplatte langsam eingedampft bis weiße Dämpfe erscheinen. Dann setzt man noch 0,5 ml Chlorsäure zu und unter Erwärmen weiter einige Tropfen, bis die Chromatfarbe nicht mehr nach grün umschlägt. Es ist zwecklos, die Veraschung übereilen zu wollen, es können aber 10 Proben zu gleicher Zeit in Angriff genommen werden. Nach vollständiger Veraschung dampft man bis auf 0,5 ml, aber nicht bis zur vollkommenen Trockne ein, weil dann Jodverluste eintreten, gibt 10 ml Wasser zu, entnimmt 4,0 ml, die mit 2,0 ml arseniger Säure und 0,5 ml H_2SO_4-NaCl (10 n Schwefelsäure + 0,1% NaCl) 30 min auf 30° C erwärmt werden. Dann gibt man 0,5 ml Cer(IV)-lösung zu und bestimmt die Lichtdurchlässigkeit bei 420 mμ in Abständen von je ½ min gegen Wasser als Leerwert. Aus den Zeiten, bei welchen die Durchlässigkeiten am nächsten bei 35 bzw. 60% liegen, bildet man einen Quotienten $(D_{60} - D_{35})/t$. Dieser ist beim Leerwert etwa 0,94, bei 0,10 μg Jod 1,76, bei 0,15 μg 2,22 und bei 0,20 μg etwa 2,69. Im Vergleich mit den Werten der Standardproben läßt sich der Jodgehalt der Proben exakt berechnen. Temperatur, Normalität der Schwefelsäure usw. spielen eine große Rolle. (Diesbezügliche Kurven im Original.) Normal finden sich 4—7 μg% eiweißgebundenes Jod im Blut, stark vermehrt bei Hyperthyreodismus, vermindert bei Myxödem. K. Hinsberg.

Essigsäure. *Ein Verfahren zur photometrischen Mikrobestimmung der Essigsäure im Blut und in Geweben* gründen E. Ciaranfi und A. Fonnesu[1] darauf, daß Fettsäuren durch Dichromat-Schwefelsäure oxydiert werden, während Essigsäure gegenüber diesem Reagens außerordentlich beständig ist und erst nach Zusatz von Silbersalz verbrannt wird. Die Menge des zur Oxydation verbrauchten Dichromats wird photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Man extrahiert das Acetat aus Blut oder Gewebe mit Methanol und verdampft den Extrakt hierauf zur Trockne. Der Rückstand wird mit 1 ml konz. Schwefelsäure und einem Überschuß an Methanol versetzt und die Flüssigkeit destilliert. Es bilden sich die Methylester der Fettsäuren, von welchen nur der Essigsäureester einen niedrigeren Siedepunkt hat als Methanol. Beim Destillieren geht also zuerst der Essigsäureester über, in etwas geringerer Menge der Ameisensäureester; viel weniger destillieren die Ester der höheren Fettsäuren. Durch etwa 5mal wiederholte Destillation kann man praktisch von den höheren Fettsäuren trennen. Das Destillat, das im wesentlichen die Ester von Essig- und Ameisensäure enthält, wird mit Natronlauge eingedampft. Im Rückstand verbleiben die Na-Salze der beiden Säuren und eventuell Na_2S (aus Cystein). Man behandelt mit einer genau bekannten Menge 0,05 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in konz. Schwefelsäure 30 min am Rückflußkühler. Ein aliquoter Teil der Lösung wird dann bei 450 mμ photometriert. Ein weiterer, gleich großer aliquoter Teil wird mit 2 Tropfen gesättigter $AgNO_3$-Lösung versetzt, 1 Std am Rückflußkühler erhitzt und ebenfalls photometriert. Die Differenz der gefundenen $K_2Cr_2O_7$-Mengen ist ein Maß für den Essigsäuregehalt. 0,1—2,3 mg Essigsäure können auf diese Art mit einem unter 10% liegenden Fehler erfaßt werden. A. Kurtenacker.

Nach K. Oono[2] verfährt man zur *colorimetrischen Bestimmung der Essigsäure im Harn* folgendermaßen: 25 ml Harn werden mit 10 ml 10 n Schwefelsäure angesäuert, dann mit 15 ml 10%iger Natriumwolframatlösung gemischt und nach Zusatz von 8 g $MgSO_4$ im Wasserdampfstrom destilliert. 200 ml Destillat versetzt man mit 2 ml 10 n Schwefelsäure, 50 g $MgSO_4$ sowie 10 ml 10%iger $HgSO_4$-Lösung in 2 n Schwefelsäure und destilliert, bis Kristalle im Kolben erscheinen. Das Destillat (etwa 200 ml) macht man mit $Ba(OH)_2$-Lösung alkalisch, dampft auf ein

[1] Biochemic. J. **50**, 698—701 (1952). Univ. Perugia (Italien).

[2] J. Biochemistry [Tokyo] **39**, 133—135 (1952). Univ. Med. School, Okayama.

Volumen von 5 ml ein, fällt Barium durch Einleiten von CO_2, filtriert, wäscht aus, füllt das Filtrat auf und filtriert wieder. Ein 100—400 μg Essigsäure entsprechender Teil des Filtrates wird mit 1 ml 0,02 n Jodlösung, 0,5 ml 0,2 n $La(NO_3)_3$-Lösung und 0,5 ml 0,2 n NH_4OH-Lösung gemischt, auf 6 ml aufgefüllt und mit Filter 66 colorimetriert. Die Ausbeute beträgt 95—100%. K. Hinsberg.

Eine neue Mikromethode zur Bestimmung der Gesamtlipoide im Serum hat B. Swahn[1] ausgearbeitet. 0,02 ml Serum trocknet man auf Filtrierpapier ein und taucht dann 60 min lang in eine 0,1%ige Lösung von *Sudan-Schwarz B* in 50%igem Äthanol. Man wäscht durch 3maliges je 15 min langes Eintauchen in 50%iges Äthanol, trocknet an der Luft, schneidet die blauen Flecken aus und extrahiert sie mit 25%igem Äthanol in Eisessig. Gleichgroße Stücke des Filtrierpapiers, welches kein Serum enthält, werden als Leerwert extrahiert. Die Messung erfolgt im Beckman-Spektrophotometer bei 590 mμ; es zeigt sich, daß die Extinktion dem Lipoidgehalt proportional ist. Auch größere Schwankungen im Cholesterin- und Phosphorlipoidgehalt stören die Proportionalität nicht, wie durch Kontrolle im Vergleich mit der gewichtsanalytischen Methode von G. Brun[2] gezeigt wird. K. Hinsberg.

Für die Bestimmung kleiner Mengen Cystin (5—30 μg/ml) entwickeln J. J. Kolb und G. Toennies[3] ein Verfahren, welches darauf beruht, daß man das Cystin mit Ameisensäure-Salzsäure quantitativ hydrolysiert und in dem Hydrolysat die *Sulfhydryl-* und *Disulfidgruppen* colorimetrisch mit *Phosphorwolframat* bestimmt. Die Bestimmung der SH-Gruppen erfolgt direkt, die -SS-Gruppen werden zunächst mit Zink zu Sulfhydryl reduziert und dann zusammen mit dem von vornherein vorhandenen Sulfhydryl bestimmt. Für fremde reduzierende Stoffe werden Korrekturen angebracht, die sich durch Farbmessung der mit Formaldehyd, bzw. mit Cystein versetzten Lösungen ergeben. Das Verfahren wurde an Casein, einem Protein mit niedrigem Cystingehalt, geprüft. Die mitgeteilten Werte sind auf etwa 2—4 μg Cystin genau. — *Ausführung.* Man wägt 250 mg Casein in ein 19 × 150 mm-Pyrexröhrchen ein, trocknet zum konstanten Gewicht, fügt dazu 1,2 ml 5 n Salzsäure und nach Durchfeuchtung 0,8 ml 98%iger Ameisensäure, schmelzt das Röhrchen nach erfolgter Gelbildung und Evakuierung zu und erhitzt es stehend in einem mit etwas Wasser gefüllten Druckgefäß auf 120° C und zu einem Druck von 7½ Atm. Das abgekühlte Röhrchen öffnet man vorsichtig und überträgt seinen Inhalt in einen 25 ml-Meßkolben, den man dann mit Wasser zur Marke auffüllt. Für jede *Sulfhydrylbestimmung*, die sofort durchzuführen ist, sind 3 Arten der Messung notwendig, nämlich erstens die Messung der mit Phosphorwolframatreagens[4] erhaltenen Gesamtfärbung, zweitens die Messung der Farbe nach Zusatz von Formaldehyd und bekannten Mengen Cystein (sie gibt die fremden reduzierenden Stoffe) und drittens die Messung der durch zugesetzte Mengen Cystein allein hervorgerufenen Färbungen. *Zur Bestimmung der Summe -SH und -SS-* versetzt man 10—25 ml Hydrolysat (entsprechend einem Gehalt von 5—30 μg Cystin/ml und einer durch Salzsäure oder Natronlauge erzielten Gesamtacidität von 0,4—1,0 n) in einem 25—100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50—100 mg Zinkstaub und läßt unter magnetischer Rührung 1 Std in Stickstoffatmosphäre einwirken. Dann wird filtriert und der SH-Gehalt sofort wie oben bestimmt. H. Zellner.

---

[1] Scand. J. clin. Laborat. Investig. **4**, 247—248 (1952). Univ. Lund, Schweden.

[2] Bibliotek for laeger **131**, 197 (1939).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1164—1169 (1952). Inst. Cancer Res. and Lankenau Hosp. Res. Inst., Philadelphia, Pa. (USA).

[4] Vgl. Folin, O., and A. D. Marenzi: J. biol. Chemistry **83**, 109 (1929); Folin, O.: J. biol. Chemistry **106**, 311 (1934).